

Untersuchungen zur Synthese und Eigenschaften von neuen Phosphaalken-Liganden

Von der Fakultät für Lebenswissenschaften
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina

zu Braunschweig

zur Erlangung des Grades einer
Doktorin der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

genehmigte

D i s s e r t a t i o n

von Christine Goers
aus Braunschweig

1. Referentin oder Referent:

Professor Wolf-Walther du Mont

2. Referentin oder Referent:

Professor Peter George Jones

eingereicht am: 05.10.2011

mündliche Prüfung (Disputation) am: 25.11.2011

Druckjahr 2012

Vorveröffentlichung der Dissertation

Teilergebnisse aus dieser Arbeit wurden mit Genehmigung der Fakultät für Lebenswissenschaften, vertreten durch den Mentor dieser Arbeit, in folgenden Beiträgen vorab veröffentlicht:

Publikationen

1. R. M. Birzoi, D. Bugnariu, C. Goers, R. G. Guerrero, T. Gust, A. Riecke, Z. Benkő, L. Könczöl, L. Nyulászi, C. Wismach, P. G. Jones, R. Schmutzler, R. Bartsch, W.-W. du Mont, „Di(phosphavinyl) ethers (2,4-diphospha-3-oxapentadienes)“, *Zeitschrift für Naturforschung*, (2009), 64(1)
2. R. M. Birzoi, D. Bugnariu, C. G. Daniliuc, C. Goers, R. G. Guerrero, T. Gust, D. Lungu, A. Riecke, Z. Benkő, L. Könczöl, L. Nyulászi, R. Bartsch, W.-W. du Mont, „Nitrogen- and oxygen-bridged bidentate phosphaaalkene ligands“, *Comptes Rendus Chimie* (2010), 13(8-9), 1111-1126

Tagungsbeiträge

1. W.-W. du Mont, R. Guerrero, R. Birzoi, D. Bugnariu, C. Goers, R. Bartsch, „N-Germylation vs. C-Germylation of 1-Aza-2-phosphaallyl Anions“, (Poster), *XIIth International Conference on the Coordination and Organometallic Chemistry of Germanium, Tin and Lead*, Galway, Ireland, 9. – 13. Juli 2007.
2. D. Lungu, R. M. Birzoi, R. Guerrero Gimeno, C. Goers, C. Daniliuc, R. Bartsch, W.-W. du Mont, „Neue ungesättigte PNP-Liganden: Phosphanylamino-Phosphaalken-Hybrid-liganden“ (Poster), *14. Vortragstagung der Wöhler-Vereinigung*, München (2008)
3. W.- W. du Mont, A. Riecke, C. Goers, L. Nyulászi, Z. Benkő, L. Könczöl, P. G. Jones, R. Bartsch, „Synthesis Of New Aminophosphaalkenes“ (Poster), *6th European Workshop on Phosphorus Chemistry*, Florenz (2009)
4. W.- W. du Mont, A. Riecke, C. Goers, S. Kollmann, C. Daniliuc, R. Bartsch, „Reaktionen neuer P-Halogenphosphaalkene“, (Poster), *12. Norddeutsches Doktorandenkolloquium der Anorganischen Chemie*, Oldenburg (2009)
5. W.- W. du Mont, A. Riecke, C. Goers, S. Kollmann, C. Daniliuc, R. Bartsch, „Synthesis And Reactions With New Chlorophosphaalkenes“ (Poster), *7th European Workshop on Phosphorus*

Chemistry, Budapest (2010)

6. W.- W. du Mont, A. Riecke, C. Goers, S.Kollmann, C.Daniliuc, R. Bartsch, „Synthesis And Reactions With New Chlorophosphaalkenes“ (Poster), *18th International Conference on Phosphorus Chemistry (ICPC 2010)*
7. W.- W. du Mont, C. Goers, R. Bartsch, „Zur Rolle von Phenylgruppen in Bis(C-Silyl)-phosphaalkenen“ (Vortrag), *13. Norddeutsches Doktorandenkolloquium der Anorganischen Chemie*, Greifswald (2010)
8. W.- W. du Mont, C. Goers, A. Riecke, R. Bartsch, „Synthesis and Reactions of a New *P*-Chlorophosphaalkene“ (Vortrag), *8th European Workshop on Phosphorus Chemistry*, Münster (2011)

Danksagung

Meinem Doktorvater und verehrtem Mentor, Herrn Prof. Dr. W.-W. du Mont, danke ich für den mir gewährten Freiraum bei der wissenschaftlichen Gestaltung dieser Arbeit ebenso für seine stets wohlwollende Hilfestellung und Unterstützung während der Promotionszeit.

Herrn Prof. Dr. P. G. Jones danke ich zum einen für die Übernahme des Koreferats dieser Arbeit und zum andern für die freundliche Aufnahme in seinen Arbeitskreis mit der Überlassung eines Labor- und Büroplatzes.

Herrn Dr. R. Bartsch danke ich für die zahlreichen Anregungen und Diskussionen, die mir sehr geholfen haben.

Herrn Prof. Dr. L. Ernst danke ich für die Anfertigung der NMR-Spektren. Zudem danke ich Frau P. Holba-Schultz, Frau Rübesamen und Frau D. Deuse für die Aufnahme zahlreicher NMR-Spektren.

Für die Aufnahme der Massenspektren danke ich Herrn Dr. H.-M. Schniebel, Frau Döring sowie Herrn Dr. U. Papke.

Allen Mitarbeitern der zentralen Einrichtungen der Chemischen Institute der Technischen Universität Braunschweig, namentlich Frau G. Krafft und Frau M. Monien (Elementaranalyse), Herrn H. Schröpfer (glastechnische Werkstatt), Herrn J. Gebhardt und Herrn H. Kubiak (feinmechanische Werkstatt), Herrn I. Kurz (Glasgerätelager), Frau I. Kossebau, Frau U. Badke, Frau M. Miehe, Frau B. Junge und Frau K. Trautner (Sekretariat) und natürlich Herrn T. Kaschner, R. Gruß und K.-H. Matthies (Zentrales Chemikalienlager) danke ich für Ihre Bemühungen und Unterstützung.

Allen ehemaligen und jetzigen Mitarbeitern und Kollegen – vor allem Antje Riecke, Christian Hrib, Rafael Guerrero, Constantin Daniliuc, Cristina Mitrofan, Roxana BîRZOI, Dana Lungu, Iona Cartis, Emma Seppälä, Nadine Schulze, Christina Taouss - meinen Dank für den Spaß während und nach der Arbeit.

Des weiteren bin ich den Auszubildenden und Studenten, die ich betreuen durfte zu großem Dank verpflichtet: Anne Offen, Denise Fischer, Anika Richter, Clemens Schmidt, Ann Kathrin Mierse, Patrick Deppe, Steffanie Wroblewitz, Jan Hertrampf, T. Schnabel, J. Osiak.

Meinen Freunden besonderen Dank für ihren Beistand und ihre Unterstützung: Birgit Rehfeldt, Nora Geißler, Malte Geißler, Sascha Kollmann, Christoph Wölper, Cathleen Wismach, Eckhard Jackstien, Iris Schulz, Birte Gehrke, Svenja Rosenthal, Katharina Lehmann, Beatrix Weber, Meike Heumann, Silke Bogner-Wolff, Alexandra Lehmann, meiner Yoga-Lehrerin Waltraud Führes.

Mein größter Dank geht jedoch an meine Mutter Bärbel Goers, ihren Lebensgefährten Hans Wegler, meine Großmutter Ursula Goers und meine Patentante Margot Krüger, die mein Studium finanziell ermöglicht haben und mich stets bedingungslos unterstützt haben.

*Es muß das Herz bei jedem Lebensrufe
bereit zum Abschied sein und Neubeginne
um sich in Tapferkeit und ohne Trauern
in andre, neue Bindungen zu geben
und jedem Anfang wohnt ein Zauber inne
der uns beschützt und der uns hilft zu leben .*

(Hermann Hesse)

Inhaltsverzeichnis

1 Aufgabenstellung.....	1
2 Einleitung und bisheriger Kenntnisstand.....	2
2.1 Historischer Überblick.....	2
2.2 Synthesestrategien zur Darstellung von Phosphaalkenen.....	6
2.2.1 1,2-Eliminierungsreaktion.....	6
2.2.2 Kondensation.....	8
2.2.3 Carben-Addition.....	10
2.2.4 Phospha-Peterson-Reaktion.....	11
2.2.5 Kondensation und Umlagerung.....	11
2.2.6 Insertion und Umlagerung.....	12
2.2.7 Addition von Organolithiumverbindungen an Alkylidolphosphane.....	13
2.3 Bis(silylierte) Phosphaalkene.....	13
3 Theoretische Grundlagen der NMR-Spektroskopie	23
3.1 Physikalische Grundlagen	23
3.2 Parameter der NMR-Spektroskopie	26
3.2.1 Die chemische Verschiebung.....	26
3.2.2 Die Spin, Spin- Kopplung.....	28
4 Diskussion der Ergebnisse.....	34
4.1 Darstellung neuer Chlorphosphaalkene.....	34
4.1.1 Darstellung von <i>P</i> -Chlor-bis(methyldiphenylsilyl)methylenphosphan.....	34
4.1.1.1 Darstellung von Bis(methyldiphenylsilyl)chlormethan.....	34
4.1.1.2 Darstellung von Bis(methyldiphenylsilyl)methyldichlorphosphan.....	37
4.1.1.3 Darstellung von <i>P</i> -Chlor-bis(methyldiphenylsilyl)methylenphosphan.....	39
4.1.2 Darstellung von <i>P</i> -Chlor-bis(<i>tert</i> -butyldimethylsilyl)methylenphosphan.....	40
4.1.2.1 Darstellung von Bis(<i>tert</i> -butyldimethylsilyl)chlormethan.....	40
4.1.2.2 Darstellung von Bis(<i>tert</i> -butyldimethylsilyl)methyldichlorphosphan.....	41
4.1.2.3 Versuche zur Deprotonierung von Bis(<i>tert</i> -butyldimethylsilyl)methyldichlorphosphan.....	41
4.1.3 Halogensubstituierte Phosphaalkene.....	42
4.1.3.1 <i>P</i> -Fluor-bis(methyldiphenylsilyl)methylenphosphan.....	42
4.1.3.2 <i>P</i> -Brom/Iod-bis(dimethylphenylsilyl)methylenphosphan.....	42
4.1.3.3 <i>P</i> -Cyano-bis(dimethylphenylsilyl)methylenphosphan.....	44
4.1.4 Verbrückte Phosphaalkene.....	46
4.1.4.1 Di[bis(methyldiphenylsilyl)methylenphosphanyl]oxid.....	47
4.1.4.1.1 Überblick.....	47
4.1.4.1.2 Synthese von Di[bis(methyldiphenylsilyl)methylenphosphanyl]oxid	48
4.1.4.2 Di[bis(methyldiphenylsilyl)methylenphosphanyl]sulfid.....	52
4.1.4.3 Di[bis(methyldiphenylsilyl)methylenphosphanyl]selenid/ -tellurid.....	53
4.1.4.4 Orientierende Experimente zu Thiophosphaalkenen.....	54
4.1.4.4.1 Überblick.....	54
4.1.4.4.2 Umsetzung von <i>P</i> -Chlor-bis(methyldiphenylsilyl)methylenphosphan mit Tris(tri-methylsilyl)methylthiol	58
4.1.4.4.3 Umsetzung von <i>P</i> -Chlor-bis(methyldiphenylsilyl)methylenphosphan und Tris(dimethylphenylsilyl)methylthiol.....	59
4.2 Reaktionen zur PNP-Verküpfung.....	61
4.2.1 Überblick.....	61
4.2.1.1 Synthesestrategien für 2,4-Diphospha-3-azapentadiene.....	63
4.2.1.1.1 HCl-Eliminierung.....	63

4.2.1.1.2 Trimethylchlorsilan-Abspaltung.....	64
4.2.1.1.3 Trimethylchlorstannan-Abspaltung.....	66
4.2.2 Eigene Umsetzungen.....	69
4.2.2.1 Reaktionen zur PNP-Verküpfung via Germylierung von ¹ BuNH ₂	69
4.2.2.1.1 In situ Umsetzung eines Germylamins mit <i>P</i> -Chlor-bis(dimethylphenylsilyl)-methylenphosphan.....	69
4.2.2.1.2 Umsetzung des germylierten Aminophosphaalkens mit <i>P</i> -Chlor-bis(trimethylsilyl)-methylenphosphan.....	70
4.2.2.2 Reaktionen zur PNP-Verknüpfung an ¹ BuNH ₂	72
4.2.2.2.1 Amino-di- <i>tert</i> -butyl-phosphan – Darstellung und reaktives Verhalten gegenüber Organolithium-Verbindungen.....	72
4.2.2.2.2 Umsetzung von ¹ BuNH ₂ mit je einem quivalent Me ₃ GeCl und (Me ₃ Si) ₂ C=PCl.....	74
4.2.2.2.3 Umsetzung von ¹ BuNH ₂ mit zwei quivalenten Me ₃ GeCl.....	81
4.2.2.2.4 Umsetzung von ¹ BuNH ₂ mit zwei quivalenten Me ₃ GeCl und (Me ₂ PhSi) ₂ C=PCl (Titration im NMR- Maßstab)	84
4.2.2.3 <i>N</i> -(Benzyl)diphenylphosphanylaminophosphaalkene.....	89
4.2.2.4 Verschiedene Versuche zur Darstellung von <i>N</i> -(Benzyl)diphenylphosphanylaminophosphaalkenen.....	91
4.2.2.5 Orientierende Versuche zur Komplexierung von <i>N</i> -(Benzyl)diphenylphosphanyl[bis(trimethylsilyl)methylenphosphan].....	93
4.2.2.5.1 Überblick.....	93
4.2.2.5.2 Komplexe von <i>P</i> -Phosphanylaminophosphaalkenen mit Metallen der Gruppe X.....	98
4.2.2.5.3 Versuchte Komplexierung von <i>N</i> -(Benzyl)diphenylphosphanyl[bis(trimethylsilyl)-methylenphosphan] mit SnCl ₂	103
4.2.2.5.4 Komplexierung von <i>N</i> -(Benzyl)diphenylphosphanyl[bis(trimethylsilyl)-methylenphosphan] mit PtCl ₂ (COD).....	104
4.2.2.5.5 Komplexierung von <i>N</i> -(Benzyl)diphenylphosphanyl[bis(trimethylsilyl)-methylenphosphan] mit [RhCl(COD)] ₂	106
4.2.2.5.6 Komplexierung von <i>N</i> -(Benzyl)diphenylphosphanyl[bis(trimethylsilyl)-methylenphosphan] mit W(CO) ₅ (THF).....	108
4.2.2.6 Versuchte Darstellung von <i>N</i> -(Adamantyl)diphenylphosphanyl[bis(methyldiphenylsilyl)methylenphosphan].....	109
4.2.2.7 <i>N</i> -(2,4,6- <i>tri-tert</i> -butylphenyl)dialkylphosphanylphosphaalkene.....	111
4.2.2.7.1 (2,4,6- <i>tri-tert</i> -butylphenylamino)bis(trimethylsilyl)methylenphosphan.....	111
4.2.2.7.2 <i>N</i> -(2,4,6- <i>tri-tert</i> -butylphenyl)bis(<i>tert</i> butyl)phosphan.....	111
Versuche zur Darstellung der PNP-verknüpfte Verbindung.....	113
Umsetzung von <i>N</i> -(2,4,6- <i>tri-tert</i> -butylphenyl)-bis(trimethylsilyl)methylenphosphan und LDA mit <i>P</i> -Chlor-bis-(dimethylphenylsilyl)methylenphosphan.....	116
4.2.3 Diverse experimentelle Umsetzungen.....	119
4.2.3.1 Orientierende Versuche zur Koordination von <i>P</i> -Chlor-bis(trimethylsilyl)methylenphosphan.....	119
4.2.3.1.1 Umsetzung mit PtCl ₂ (COD).....	119
4.2.3.1.2 Umsetzung mit PdCl ₂ (nor).....	120
4.2.3.2 Umsetzung von <i>P</i> -Chlor-bis(methyldiphenylsilyl)methylenphosphan mit Lithiumdiisopropylamin.....	120
4.2.3.2.1 Umsetzung von 1-(Bis(methyldiphenylsilyl)methylen)- <i>N,N</i> -diisopropylphosphinamin mit elementarem Selen.....	122
5 Zusammenfassung.....	124
6 Experimenteller Teil.....	130

6.1 Allgemeines.....	130
6.1.1 Mess- und Analysemethoden.....	130
6.1.2 Verwendete Chemikalien.....	131
6.1.3 Entsorgung	132
6.2 Experimentelle Beschreibung eigener Umsetzungen und Reaktionen.....	133
6.2.1 Darstellung neuer Chlorphosphaalkene.....	133
6.2.1.1 Darstellung von <i>P</i> -Chlor-bis(methyldiphenylsilyl)methylenphosphan.....	133
6.2.1.1.1 Darstellung von Bis(methyldiphenylsilyl)chlormethan.....	133
6.2.1.1.2 Darstellung von Bis(methyldiphenylsilyl)methyldichlorphosphan.....	134
6.2.1.1.3 Darstellung von <i>P</i> -Chlor-bis(methyldiphenylsilyl)methylenphosphan.....	136
6.2.1.2 Darstellung von <i>P</i> -Chlor-bis(<i>tert</i> -butyldimethylsilyl)methylenphosphan.....	137
6.2.1.2.1 Darstellung von Bis(<i>tert</i> -butyldimethylsilyl)chlormethan.....	137
6.2.1.2.2 Darstellung von Bis(<i>tert</i> -butyldimethylsilyl)methyldichlorphosphan.....	138
6.2.2 Halogensubstituierte Phosphaalkene.....	139
6.2.2.1 <i>P</i> -Fluor-bis(methyldiphenylsilyl)methylenphosphan.....	139
6.2.2.1.1 Umsetzung von <i>P</i> -Chlor-bis(methyldiphenylsilyl)methylenphosphan mit AgF.....	139
6.2.2.1.2 Umsetzung von <i>P</i> -Chlor-bis(methyldiphenylsilyl)methylenphosphan mit AgBF ₄	140
6.2.2.2 <i>P</i> -Brom-bis(methyldiphenylsilyl)methylenphosphan.....	140
6.2.2.3 <i>P</i> -Iod-bis(methyldiphenylsilyl)methylenphosphan.....	141
6.2.2.4 <i>P</i> -Cyano-bis(methyldiphenylsilyl)methylenphosphan.....	143
6.2.3 Verbrückte Phosphaalkene.....	143
6.2.3.1 Darstellung der Ausgangsverbindungen.....	143
6.2.3.1.1 Darstellung von Bis(dimethylisopropylsilyl)selenid.....	143
6.2.3.1.2 Darstellung von Bis(dimethylisopropylsilyl)tellurid.....	145
6.2.3.2 Di[bis(methyldiphenylsilyl)methylenphosphanyl]oxid.....	146
6.2.3.3 Di[bis(methyldiphenylsilyl)methylenphosphanyl]sulfid.....	146
6.2.3.4 Di[bis(methyldiphenylsilyl)methylenphosphanyl]selenid.....	147
6.2.3.5 Di[bis(methyldiphenylsilyl)methylenphosphanyl]tellurid.....	148
6.2.3.6 Orientierende Experimente mit Thiophosphaalkenen.....	149
6.2.3.6.1 Umsetzung von <i>P</i> -Chlor-bis(methyldiphenylsilyl)methylenphosphan mit Tris(trimethylsilyl)methylthiol.....	149
6.2.3.6.2 Umsetzung von <i>P</i> -Chlor-bis(methyldiphenylsilyl)methylenphosphan mit Tris(phenyldimethylsilyl)methylthiol.....	149
6.2.4 Reaktionen zur PNP-Verküpfung via Germylieung von tBuNH ₂	151
6.2.4.1 In situ Umsetzung eines Germylamins mit <i>P</i> -Chlor-bis(dimethylphenylsilyl)methylen-phosphan.....	151
6.2.4.2 Umsetzung des germylierten Aminophosphaalkens mit <i>P</i> -Chlor-bis(trimethylsilyl)-methylenphosphan.....	151
6.2.5 Reaktionen zur PNP-Verknüpfung an ¹ BuNH ₂	152
6.2.5.1 Darstellung der Ausgangsverbindung.....	152
6.2.5.1.1 Umsetzung von Di- <i>tert</i> -butylchlorphosphan in flüssigem NH ₃	152
6.2.5.2 Umsetzung von ¹ BuNH ₂ mit je einem Äquivalent Me ₃ GeCl und (Me ₃ Si) ₂ C=PCl.....	153
6.2.5.3 Umsetzung von ¹ BuNH ₂ mit zwei Äquivalenten Me ₃ GeCl.....	154
6.2.5.4 Umsetzung von ¹ BuNH ₂ mit zwei Äquivalenten Me ₃ GeCl und (Me ₂ PhSi) ₂ C=PCl (Umsetzung im NMR-Maßstab).....	155
6.2.6 <i>P</i> -Benzyl(diphenylphosphanyl)aminophosphaalkene.....	157
6.2.6.1 Darstellung der Ausgangsverbindung.....	157
6.2.6.1.1 Darstellung von <i>N</i> -(Benzyl)diphenylaminophosphan.....	157
6.2.6.2 Darstellung der PNP-Verbindungen.....	158
6.2.6.2.1 <i>N</i> -(Benzyl)diphenylphosphanyl[bis(trimethylsilyl)methylenphosphan].....	158

6.2.6.2.2 Umsetzung von <i>N</i> -(Benzyl)diphenylaminophosphan mit <i>P</i> -Chlor-[bis(dimethylisopropylsilyl)methylen]phosphan.....	158
6.2.6.2.3 Umsetzung von <i>N</i> -(Benzyl)diphenylaminophosphan mit <i>P</i> -Chlor-[bis(phenyldimethylsilyl)methylen]phosphan.....	159
6.2.6.2.4 Umsetzung von <i>N</i> -(Benzyl)diphenylaminophosphan mit <i>P</i> -Chlor-[bis(methyldiphenylsilyl)methylen]phosphan.....	160
6.2.6.3 Orientierende Versuche zur Komplexierung von <i>N</i> -(Benzylamino)diphenylphosphanyl-[bis(trimethylsilyl)methylenphosphan].....	161
6.2.6.3.1 Umsetzung mit SnCl ₂	161
6.2.6.3.2 Umsetzung mit PtCl ₂ (COD).....	161
6.2.6.3.3 Umsetzung mit [Rh(COD)Cl] ₂	162
6.2.6.3.4 Umsetzung mit W(CO) ₅ (THF).....	163
6.2.6.4 <i>N</i> -(Adamantyl)diphenylphosphanyl[bis(methyldiphenylsilyl)methylenphosphan].....	164
6.2.6.4.1 Darstellung von 1-(Adamantylamino)diphenylphosphan.....	164
6.2.6.4.2 Versuchte Darstellung von <i>N</i> -(Adamantyl)diphenylphosphanyl-[bis(methyldiphenylsilyl)methylenphosphan].....	165
6.2.7 <i>N</i> -(2,4,6-Tri- <i>tert</i> -butylphenyl)amino-dialkylphosphanylphosphaalkene.....	166
6.2.7.1 Darstellung der Ausgangsverbindungen.....	166
6.2.7.1.1 (2,4,6-Tri- <i>tert</i> -butylphenylamino)bis(trimethylsilyl)methylenphosphan.....	166
6.2.7.1.2 Darstellung von <i>N</i> -(2,4,6-Tri- <i>tert</i> -butylphenyl)bis(<i>tert</i> butyl)phosphan.....	168
6.2.7.2 Versuchte Umsetzung von <i>N</i> -(2,4,6-Tri- <i>tert</i> -butylphenylamino)bis(<i>tert</i> -butyl)phosphan mit <i>P</i> -Chlor-bis(trimethylsilyl)methylenphosphan.....	169
6.2.7.3 Versuchte Umsetzung von <i>N</i> -(2,4,6-Tri- <i>tert</i> -butylphenyl)-bis(trimethylsilyl)methylenphosphan mit LDA und Di- <i>tert</i> -butylchlorphosphan.....	170
6.2.7.3.1 Umsetzung von <i>N</i> -(2,4,6-Tri- <i>tert</i> -butylphenyl)-bis(trimethylsilyl)methylenphosphan und LDA mit <i>P</i> -Chlor-bis-(dimethylphenylsilyl)methylenphosphan.....	171
6.2.8 Diverse experimentelle Umsetzungen.....	172
6.2.8.1 Orientierende Versuche zur Koordination von <i>P</i> -Chlor-bis(trimethylsilyl)methylenphosphan.....	172
6.2.8.2 Umsetzung mit PtCl ₂ (COD).....	172
6.2.8.3 Umsetzung mit Pd(<i>nor</i>)Cl ₂	172
6.2.8.4 Umsetzung von <i>P</i> -Chlor-[bis(diphenylmethylsilyl)methylen]phosphan mit Lithiumdiisopropylamid.....	173
6.2.8.5 Umsetzung von 1-[Bis(methyldiphenylsilyl)methylen]- <i>N,N</i> -diisopropylphosphinamin mit elementarem Selen.....	174
7 Literaturverzeichnis.....	175
8 Anhang.....	185
8.1 Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen.....	185
8.2 Röntgenkristallographische Daten.....	186
8.2.1 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für Chris01.....	186
8.2.1.1 Tabelle 1 Bindungslängen [Å] und -winkel [°].....	187
8.2.1.2 Tabelle 2 Torsionswinkel [°].....	189
8.2.2 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für CG01.....	191
8.2.2.1 Tabelle 1 Bindungslängen [Å] und -winkel [°].....	192
8.2.2.2 Tabelle 2 Torsionswinkel [°].....	196

1 Aufgabenstellung

Phosphaalkene, also Moleküle mit P=C-Doppelbindungen, haben der Phosphorchemie seit Beginn der 1980er Jahre gänzlich neue Horizonte erschlossen.

Wichtige Edukte für *P*-funktionalisierte Phosphaalkene sind die von Appel et al. 1981 synthetisierten Verbindungen $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}=\text{PCl}$ ^[47, 142] und $\text{Ph}(\text{Me}_3\text{Si})\text{C}=\text{PCl}$ ^[21,53].

Ausgehend von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}=\text{PCl}$ ^[47, 142] und der sperrigeren Verbindung $(^i\text{PrMe}_2\text{Si})_2\text{C}=\text{PCl}$ ^[49] sind kürzlich neuartige ungesättigte PNP-Liganden $(\text{R}_2\text{C}=\text{P}-\text{NR}^*-\text{P}-\text{N}=\text{CR}_2)$ ^[87] hergestellt worden. Mit Hilfe der sperrigen Dimethylisopropyl-Gruppe in die Phosphaalken-Einheit wurde sogar das erste stabile *P*-Cyanophosphaalken rein isoliert^[87].

Überraschende Unterschiede in der Stabilität und Reaktivität bestimmter Derivate von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}=\text{PCl}$ und $(^i\text{PrMe}_2\text{Si})_2\text{C}=\text{PCl}$ zogen die Frage mit sich, inwieweit sich die Einführung von Arylsilylgruppen in *P*-Halogenphosphaalkene auf deren reaktives Verhalten auswirken würde.

Im Rahmen dieser Arbeit sollten Untersuchungen zur Darstellung und Reaktivität von *P*-Chlor-bis(methyldiphenylsilyl)methylenphosphan durchgeführt werden. Die Umsetzung dieser Verbindung sowie der Stammverbindung *P*-Chlor-[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphan gegenüber verschiedenen germylierten oder metallierten Spezies zur Erzeugung von unsymmetrischen PNP-Liganden $(\text{R}_2\text{C}=\text{P}-\text{NR}^*-\text{P}-\text{NR}'_2)$ sind Gegenstand dieser Arbeit. Von Interesse war ebenfalls die Untersuchung des koordinativen Verhaltens dieser Klasse von Liganden.

2 Einleitung und bisheriger Kenntnisstand

2.1 Historischer Überblick

Dem Hamburger Alchemisten H. BRANDT gelang im Jahre 1669 bei der Suche nach dem „Stein des Weisen“ die Entdeckung des Elementes Phosphor. Während des Versuches, Urin zu destillieren und einzudampfen, beobachtete er die Bildung eines weißen Dampfes, der sich einer grün leuchtenden Masse verdichtete und zu brennen begann: das neue Element war entdeckt. Die von Brandt gewählte Bezeichnung Phosphor entstammt dem Griechischem. Es handelt sich hierbei um eine Kombination der beiden Begriffe *phos* = Licht und *pherein* = tragen und bedeutet somit „Lichtträger“.

Schon seit dem 19. Jahrhundert ist eine breite Vielzahl von Molekülen mit P-C-Einfachbindungen bekannt, deren Synthese im Laufe der Jahre optimiert worden ist.

Die Erzeugung einer Phosphor-Kohlenstoff-Doppelbindung hingegen blieb lange Zeit eine unerfüllte Herausforderung der Synthesechemie. Zahlreiche gescheiterte Versuche führten Anfang der 1950er Jahre zur Formulierung der „Doppelbindungsregel“, derzufolge keine homo- oder heteronukleare Doppelbindung zwischen Elementen ab der dritten Periode existieren können. Diese Annahme war in der Ansicht begründet, dass die Überlappung von $3p_\pi$ - oder $4p_\pi$ -Orbitalen aufgrund der Atomgrößen und den daraus resultierenden Bindungslängen nicht sehr effektiv und daher thermodynamisch instabil sei. Verbindungen wie Thiocarbonyle $R_2C=S$ oder Schwefelkohlenstoff ($S=C=S$) wurden als Ausnahmen dieser Regel angenommen. GIER gelang im Jahre 1961 in einer Lichtbogensynthese die Darstellung des P-C-Mehrfachbindungssystemes Phosphaacetylen und somit die Widerlegung der Doppelbindungsregel^[2-5].

Als Meilenstein auf dem Gebiet der Phosphor-Kohlenstoff- (p-p)- π -Bindungen kann getrost die Synthese des aromatisch mesomeriestabilisierten 2,4,6-Triphenylphosphabenzols **A**^[6] ebenso wie die strukturelle Charakterisierung eines ebenfalls mesomeriestabilisierten Phosphamethincyanin-Kations **B** betrachtet werden.^[7,8]

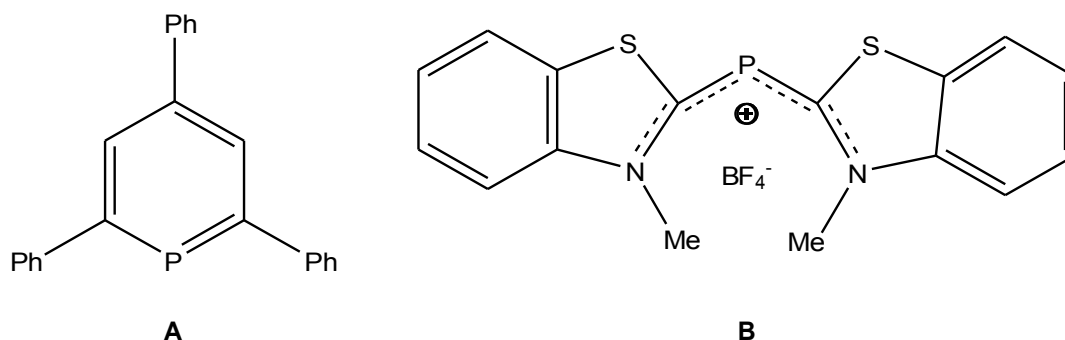


Abbildung 2.1.1: Bekannte Phosphor-Kohlenstoff-Kombinationen

BECKER gelang 1976 die Darstellung des ersten Phosphaalkens mit einer lokalisierten Phosphor-Kohlenstoff-Doppelbindung.^[9]

In der folgenden Zeit wurden zahlreiche (p-p)- π -Bindungen zwischen Phosphor und anderen Hauptgruppenelementen synthetisiert.

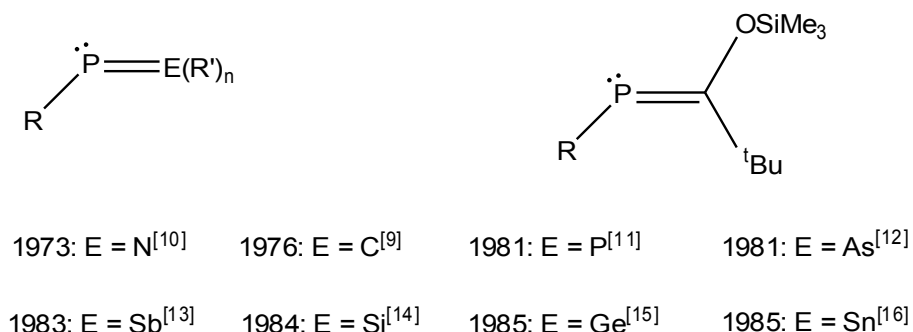
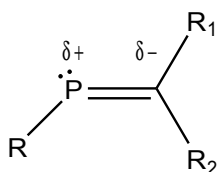


Abbildung 2.1.2: Bekannte Phosphor-Element-Kombinationen

Die Existenz einer solchen Vielzahl an Verbindungen führte dazu, dass das der Doppelbindungsregel zugrunde liegende Konzept modifiziert werden musste. Die Existenzfähigkeit der Phosphor-Element-Doppelbindungen erklärt sich nunmehr dadurch, dass zwar die Überlappung zwischen den p- π -Orbitalen mit zunehmender Hauptquantenzahl schlechter wird, sterisch anspruchsvolle Substituenten jedoch zur Stabilisierung beitragen. Desweiteren ist es von Vorteil, wenn aufgrund ähnlicher Elektronegativitäten der Bindungspartner die Bindungspolarität nicht sehr ausgeprägt ist.

Thermodynamische ebenso wie kinetische Stabilisierung spielen also eine wichtige Rolle in der Synthese und Isolierung der Mehrfachbindungssysteme. Abbildung 2.1.3^[17-19] erläutert den Einfluss der Substituenten.

normal polarisierte Phosphaalkene

 $R, R_1, R_2 = \text{Alkyl, Silyl, Stannyl}$

invers polarisierte Phosphaalkene

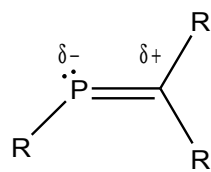
 $R, R_1, R_2 = \text{Alkoxy, Amino}$

Abbildung 2.1.3: Polarität der P=C-Doppelbindung

Als „inverse Polarisierung“ wird die den Elektronegativitäten entgegengesetzte Polarisierung des P=C-Doppelbindungssystems bezeichnet. Diese Polaritätsumkehr wird beispielsweise durch die Einführung starker π -Donorsubstituenten am Kohlenstoff erzwungen.

Obwohl Kohlenstoff und Phosphor zwei verschiedenen Gruppen und Perioden angehören, hat sich für beide Elemente eine eng verwandte Chemie entwickelt. So ist beispielsweise das Verhalten beider Elemente bezüglich der Ausbildung von Mehrfachbindungen oder der Bereitschaft, niederkoordinierte Verbindungen zu bilden, sehr ähnlich. Dies liegt natürlich in der Schrägbeziehung begründet, die bewirkt, dass es zwischen Phosphor und Kohlenstoff weitaus mehr Analogien gibt als zwischen Phosphor und seinem leichteren Homologen Stickstoff. Einige Autoren haben daher die Bezeichnung „the carbon copy“ für Phosphor geprägt.^[20] Abbildung 2.1.4 verdeutlicht diese Begrifflichkeit anhand der Isolobalanalogie.

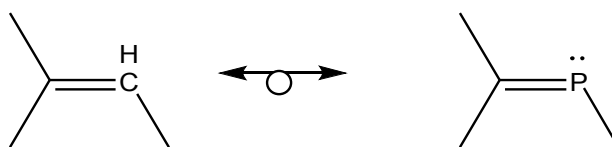


Abbildung 2.1.4: Isolobalanalogie zwischen CH und Phosphor

Die Analogie zwischen Phosphaalkenen und Olefinen lässt sich zum einen in strukturellen Aspekten und zum anderen in der präparativen Darstellung begründen. Die E,Z-Isomerie ebenso wie die Phospha-(Keto-Enol)-Tautomerie sind Sinnbild der engen Beziehung der beiden Verbindungsklassen.^[21] Die Elektronegativitäten beider Elemente (C: 2.5 und P: 2.2) und ihre Bereitschaft, sowohl als Elektronenakzeptor wie auch als -donor zu agieren, bieten einen weiteren Erklärungsansatz für die zahlreichen Ähnlichkeiten. Der Vergleich theoretischer Berechnungen und der Abgleich der mittels Photoelektronenspektroskopie erhaltenen Daten deuten darauf hin, dass das π -Orbital in Phosphaethylen HOMO (-10.3 eV) ist, wohingegen das freie Elektronenpaar von Phosphor energetisch etwas niedriger angesiedelt ist (-10.7 eV). Die meisten Reaktionen werden daher bevorzugt an der π -Bindung stattfinden, obwohl der geringe Unterschied in den Orbitalenergien prinzipiell auch eine Interaktion am freien Elektronenpaar erlaubt^[22].

Alkylidenphosphane lassen sich auf drei unterschiedlichen Wegen stabilisieren. Der erste besteht wie im Falle von $\text{Mes}^*\text{-P=CH}_2$ in der Abschirmung des Phosphoratoms durch sterisch anspruchsvolle Substituenten. Am Beispiel von $\text{HP=C(NMe}_2\text{)(OSiMe}_3\text{)}$ zeigt sich der günstige Einfluss von freien Elektronenpaaren, die eine Stabilisierung durch Konjugation herbeiführen. Die dritte Möglichkeit, eine höhere Stabilität zu erlangen, resultiert aus der Komplexierung mit einem Übergangsmetall, wie in Abbildung 2.1.5 gezeigt in der Komplexierung mit W(CO)_5 ^[27].

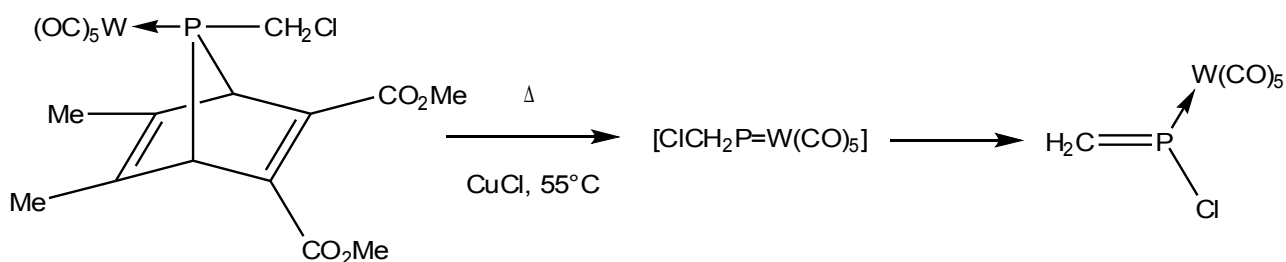


Abbildung 2.1.5: Stabilisierung durch Komplexierung

2.2 Synthesestrategien zur Darstellung von Phosphaalkenen

2.2.1 1,2-Eliminierungsreaktion

Ebenso wie sich Olefine durch 1,2-Eliminierung darstellen lassen, gelang man auf diesem Wege von β -(σ -push/pull)-substituierten Organophosphanen zu Alkylidenphosphanen.

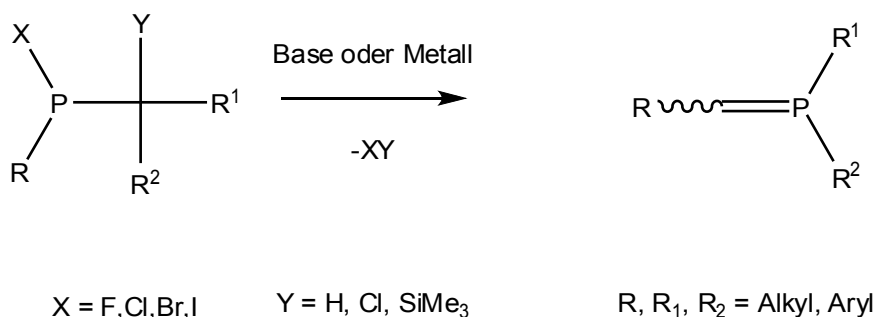


Abbildung 2.2.1.1: Alkylidenphosphandarstellung durch 1,2-Eliminierung einer Abgangsgruppe

KROTO und NIXON zeigten, dass 1,2-Eliminierungsreaktionen zur Darstellung des Strukturelementes $(\text{P}=\text{C})_x$ geeignet sind. Die funktionalisierten Substituenten der Organophosphanverbindung mit unterschiedlicher Polarität begünstigen aus thermodynamischer Sicht die Freisetzung der Abgangsgruppe und ermöglichen auf diese Weise die Bildung des Phosphaalkens^[25,26]. Die Darstellung über den Weg der 1,2-Eliminierung lässt die Alternative zwischen baseninduzierter und thermischer Abspaltung offen. Als Hilfsbasen finden Triethylamin, Diazabicyclo[5.4.0]undec-5-en (DBU), 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (DBO) oder Lithium/Natriumbis(trimethylsilyl)amid Verwendung.

BICKELHAUPT et al. entwickelten mit dem Einsatz sterisch anspruchsvoller Substituenten am Phosphoratom 1978 die erste präparative Synthesemethode für Phosphaalkene auf dem Wege der 1,2-Eliminierung^[27-28].

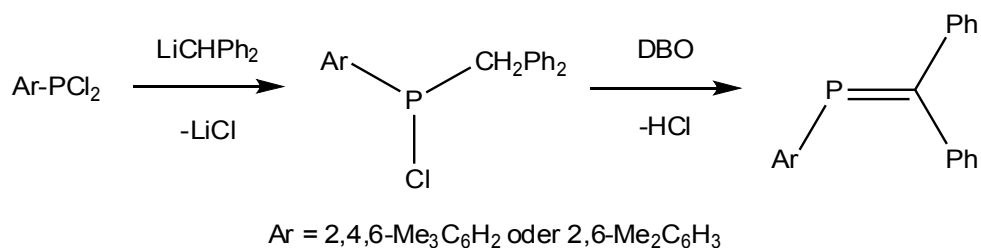


Abbildung 2.2.1.2: Alkylidendarstellung nach Bickelhaupt

Eine weitere Variante der 1,2-Eliminierung entstammt ebenfalls der Olefin-Chemie. Es ist möglich, vicinale Dihalogenkane unter Verwendung unedler Metalle zu Alkenen zu dehalogenieren. Auf analogem Wege erhält man *P*-Alkene aus *P*-Chlor- α -chloralkylphosphanen.

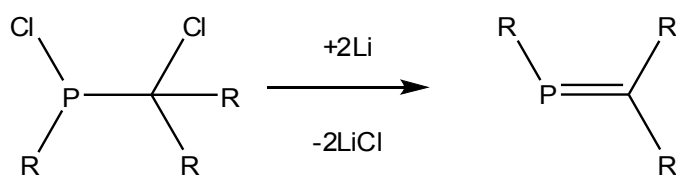
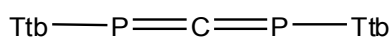


Abbildung 2.2.1.3: 1,2-Eliminierung vicinaler Dihalogensphane

Die Synthese von Phosphaallen gelingt auf gleichem Wege. Fast zeitgleich veröffentlichten drei Arbeitsgruppen das Diphosphaallen **D**. APPEL^[30] und YOSHIFUJI^[31] beschränkten den Weg der Lithiumsilylat-Abspaltung. KARSCH^[32,136] entschied sich für die Abspaltung von Kaliumchlorid (Abbildung 2.2.1.4).

Ttb = 2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl**D**

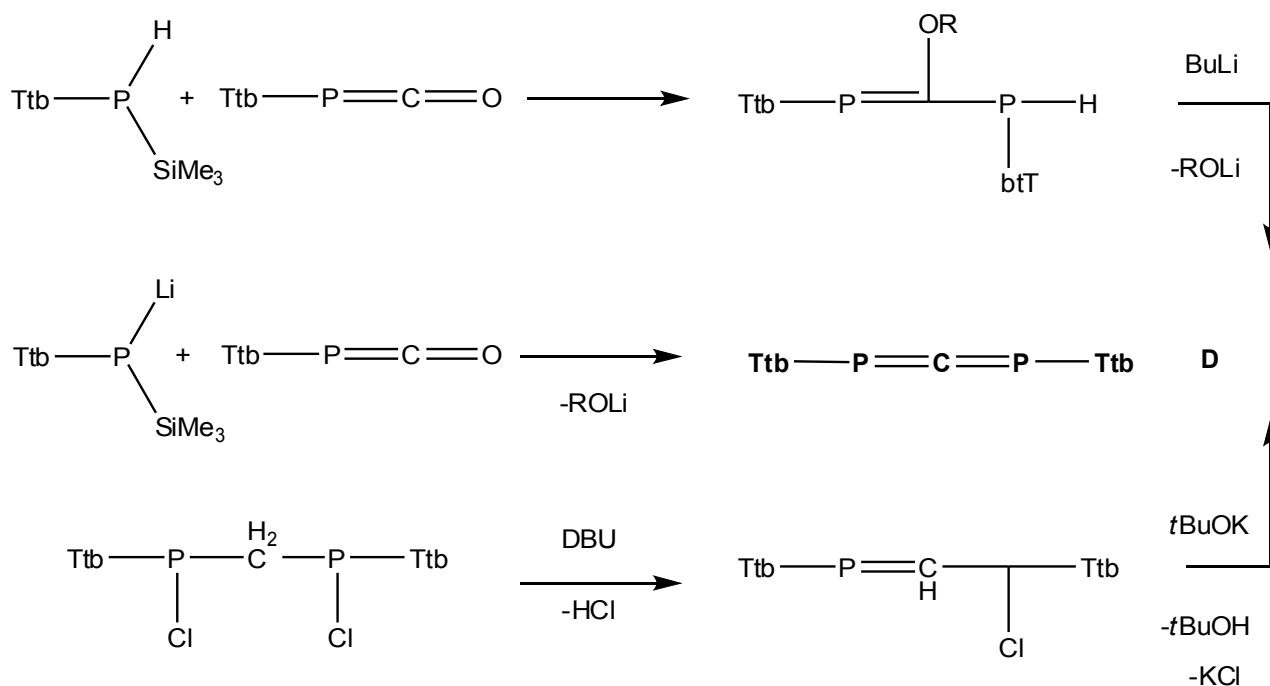
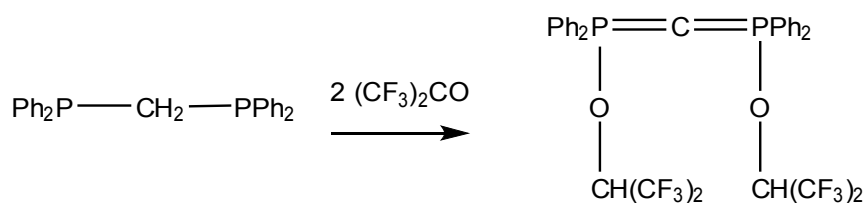


Abbildung 2.2.1.4: Phosphaallen-Darstellung durch 1,2-Eliminierung einer Abgangsgruppe

Abbildung 2.2.1.5: $\sigma^4\lambda^5$ -Phosphaallen-Darstellung aus Bis(diphenylphosphanyl)methan^[125]

Die in Abbildung 2.1.5 gezeigte Synthese ist ein möglicher Weg für die Darstellung von Carbodiphosphanen.

2.2.2 Kondensation

Eine weitere Methode zur Generierung der $\text{P}=\text{C}$ -Doppelbindung besteht in der Abspaltung von Halogensilanen^[31], Siloxanen^[33] oder Wasser^[34,35]. In Anwesenheit hygroskopischer Reagenzien wie P_4O_{10} oder CaO/CaCl_2 wird aus der Reaktion von Benzaldehyd mit 2,4,6-Tri(*tert*-

butyl)phenylphosphin das entsprechende Alkylindenphosphan erhalten. Diese Synthesemethode wird vor allen Dingen dann eingesetzt, wenn die P=C-Doppelbindung in resonanzstabilisierten cyclischen Systemen generiert werden soll, z.B. in Falle von 1,3-Benzazaphosphonolen^[36], 1,3-Benzoxaphosphonolen^[36], oder Benzthiaphosphonolen^[37].

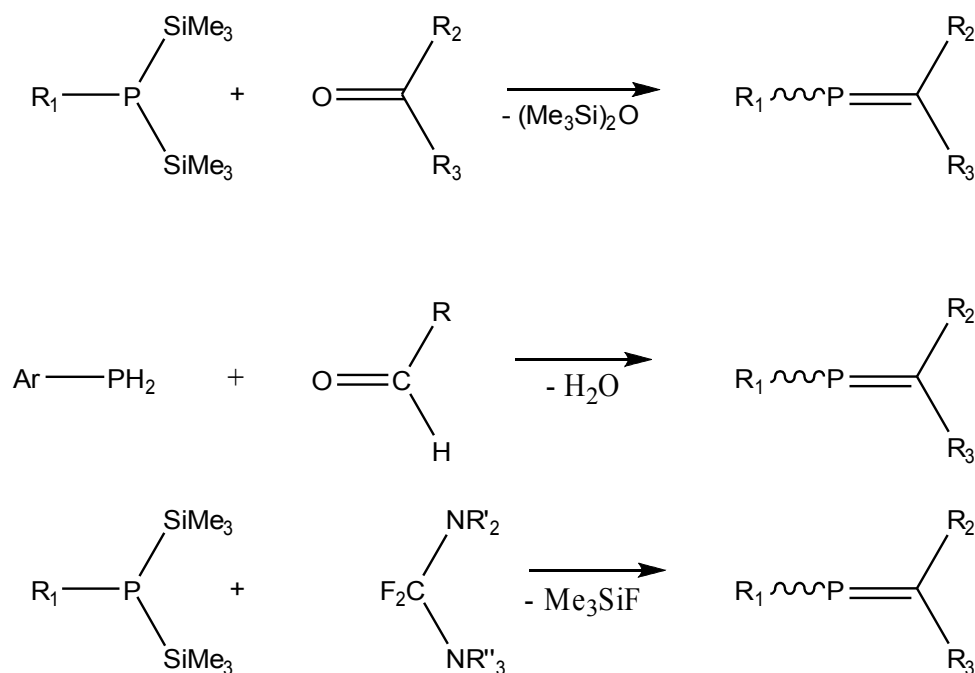


Abbildung 2.2.2.1: P=C-Doppelbindung durch Kondensationsreaktionen

Die Umsetzung von Lithiumtrimethylsilylphosphaniden mit Pentamethylthioroniumiodid in Dioxan gestattet durch die Bildung von Lithiumchlorid und Methyltrimethylsilylsulfan die Synthese von Bis(dialkylamino)methylenphosphanen^[38].

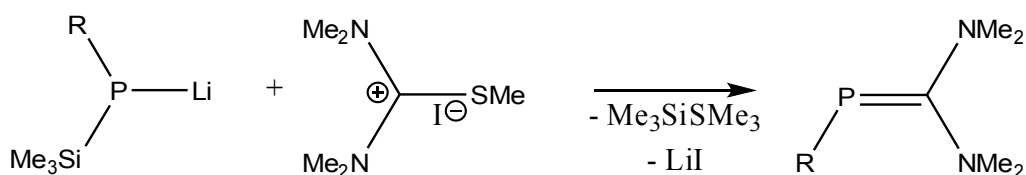


Abbildung 2.2.2.2: Bis(dialkylamino)methylenphosphane durch Kondensation

2.2.3 Carben-Addition

In einigen Fällen ist es möglich, Alkylidenphosphane in Analogie zur Isonitrilsynthese zu gewinnen. Primäre Phosphane reagieren mit Halogenalkanen in Gegenwart einer Base über ein intermediäres Carben zum Phosphaalken. Unten aufgeführt ist die baseninduzierte Reaktion von Bromoform oder Chloroform mit 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenylphosphan^[23,39].

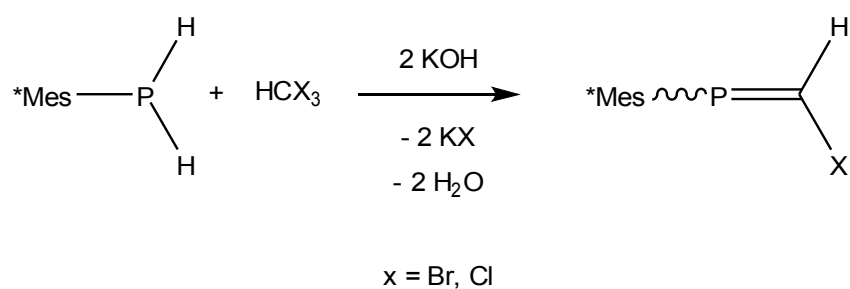


Abbildung 2.2.3.1: P=C-Doppelbindung durch Carben-Addition

Bei der Generierung von P=C-Doppelbindungssystemen auf dem Wege der Carben-Addition nimmt die Reaktion des stabilen Arduengo-Carbens mit Phosphiniden eine zentrale Rolle ein^[40,41].

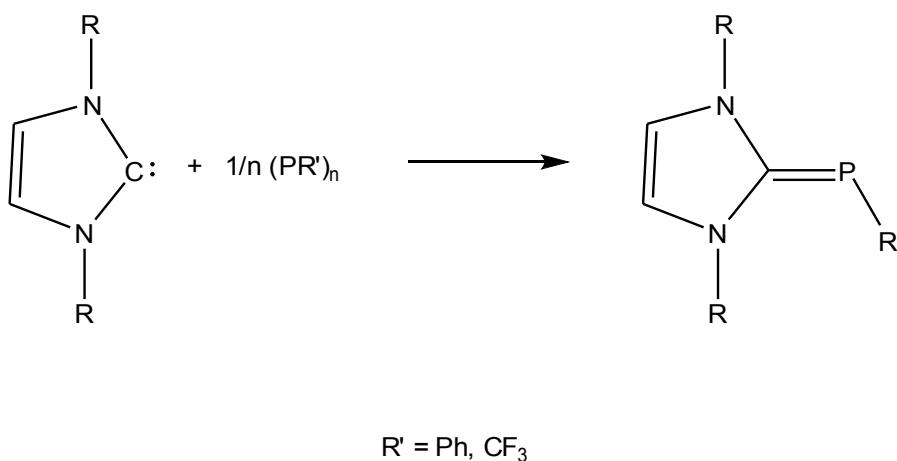


Abbildung 2.2.3.2: P=C-Doppelbindung durch Arduengo-Carben-Addition

2.2.4 Phospha-Peterson-Reaktion

Im Jahre 1968 entwickelte D. J. PETERSON eine Methode zur Darstellung von Alkenen, die sich der Umsetzung von Carbonylverbindungen mit α -Silylcarbanionen bedient. In analoger Herangehensweise lassen sich Alkylidenphosphane erzeugen. Die nachstehende Abbildung zeigt die Anwendung dieses Verfahrens auf die Umsetzung von 2-Pyridincarboxaldehyd mit Lithio-silylphosphid^[42].

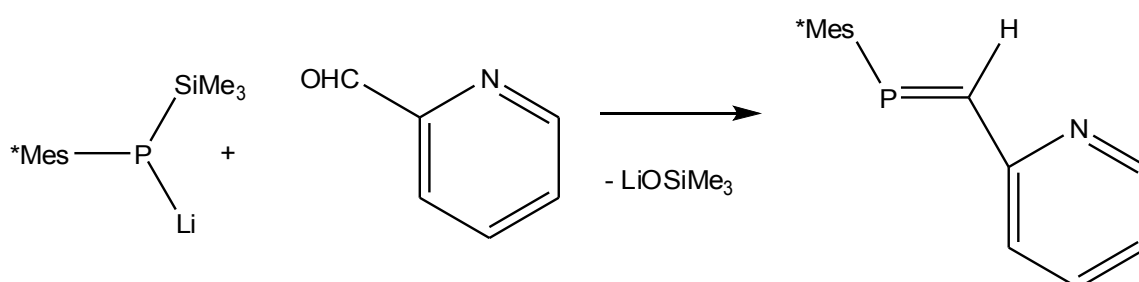


Abbildung 2.2.4.1: $\text{P}=\text{C}$ -Doppelbindung durch Phospha-Peterson-Reaktion

2.2.5 Kondensation und Umlagerung

Bei der Reaktion zwischen einem lithiierten Bis(trimethylsilyl)phosphan und einem Carbonsäurechlorid tritt zunächst die Bildung eines P -silylierten Acylphosphanes ein. Diese Spezies reagiert unter 1,3-Umlagerung eines Trimethylsilylrestes weiter zum entsprechenden Phosphaalken. Die Triebkraft der silatropen Wanderung von Phosphor zu Sauerstoff ist die Stärke der Si-O -Bindung^[21,43-45].

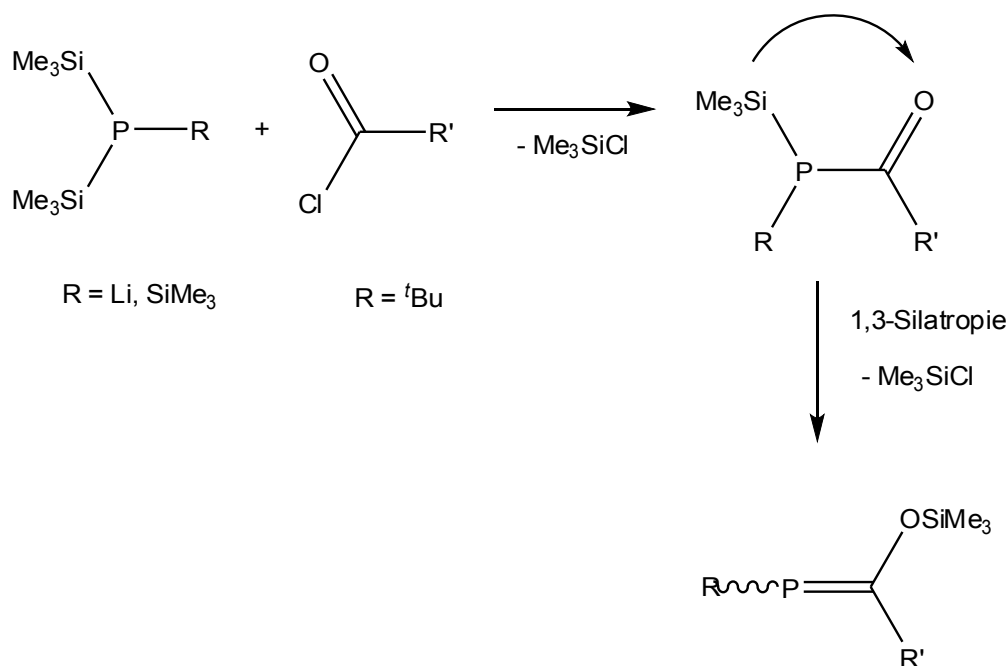


Abbildung 2.2.5.1: P=C-Doppelbindung durch 1,3-Silylmigration

2.2.6 Insertion und Umlagerung

Ebenfalls von einer 1,3-Silylgruppenwanderung begleitet ist die Insertion von Heterokumulenen (Kohlenstoffdioxid, Kohlenstoffdisulfid, Carbodiimid) in die Phosphor-Silicium-Bindung von Bis(trimethylsilyl)phosphanen. An die im ersten Reaktionsschritt verlaufende Acylphosphan-Bildung schließt sich die 1,3-Silylgruppenmigration an, die das entsprechende C-Diamino-, C-Dithio- oder C-Disiloxy-substituierte Phosphaalken hervorbringt^[30,43,46].

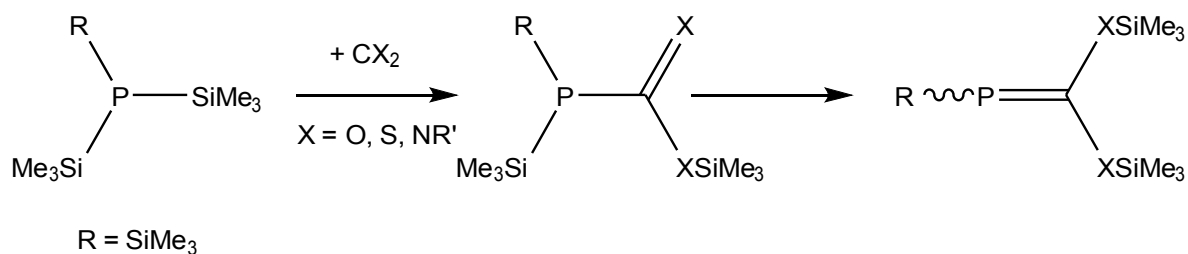


Abbildung 2.2.6.1: P=C-Doppelbindung durch 1,3-Silylmigration

2.2.7 Addition von Organolithiumverbindungen an Alkylidolphosphane

Alkylidenphosphane reagieren mit Organolithiumverbindungen unter Addition an die Kohlenstoff-Phosphor-Dreifachbindung^[47,48]. Durch Umsetzung mit einem protischen Reagenz wird Lithium substituiert und das gewünschte Endprodukt erhalten. Die Abbildung zeigt die Reaktion zwischen $^*\text{MesC}\equiv\text{P}$ und Methyllithium.

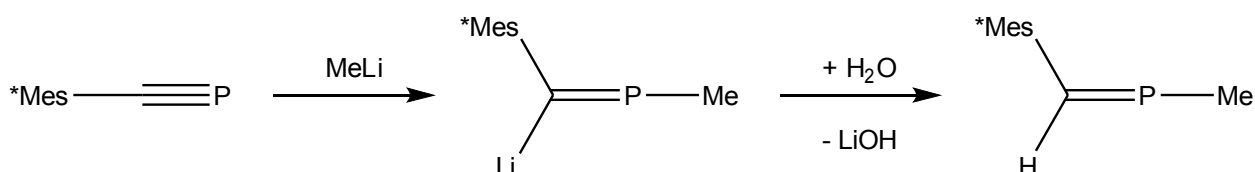


Abbildung 2.2.7.1: $\text{P}=\text{C}$ -Doppelbindung durch 1,2-Addition von MeLi an $^*\text{MesC}\equiv\text{P}$

2.3 Bis(silylierte) Phosphaalkene

Wichtige Startmaterialien im Arbeitskreis DU MONT sind seit längerem bis(silylierte) Phosphaalkene vom Typ $(\text{RMe}_2\text{Si})_2\text{C}=\text{P}\text{Cl}$. Diese Verbindungen werden in einer dreistufigen Synthese dargestellt. Zunächst wird aus dem jeweiligen Chlorsilan und Dichlormethan das gewünschte Bis(silyl)chlormethan synthetisiert. Dieses wird in einer Grignard-Reaktion mit Phosphortrichlorid umgesetzt. Das hierbei entstehende *P*-Dichloro-bis(silyl)methylenphosphan wird alsdann einer baseninduzierten HCl-Eliminierung unterzogen, um das entsprechende Chlorphosphaalken zu gewinnen^[47-50]. Bislang sind folgende Derivate bekannt.

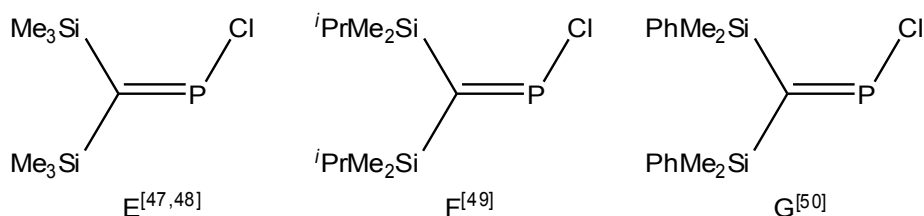


Abbildung 2.3.1: Bis(silyl) *P*-Chlorphosphaalkene

Funktionalisierungsreaktionen an diesen Verbindungen unter Erhalt der Doppelbindung eröffnen ein

weites und interessantes Feld an synthetischen Anwendungen^[49-52]. Eine bisher wenig untersuchte Substanzklasse sind die Amino(methylen)phosphine^[53-59] oder *P*-Aminophosphaalkene. Bei den *P*-Aminophosphaalkenen kann das freie Elektronenpaar im π -System delokalisiert sein, wie in Abbildung 2.3.2 gezeigt. Dieser Umstand beeinflusst sowohl die Reaktivität als auch die Stereochemie der P=C-Doppelbindung.

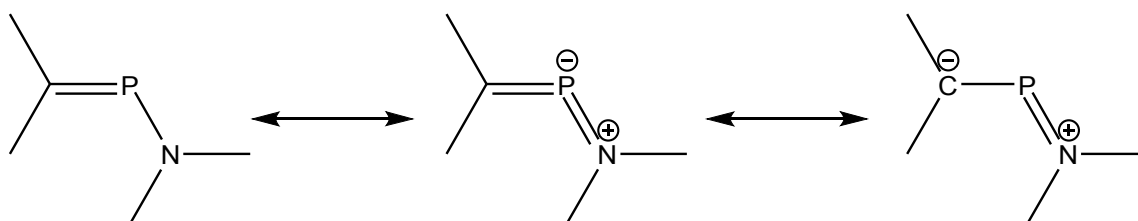


Abbildung 2.3.2: Delokalisierung der π -Bindung in Aminophosphaalkenen

Einen Beleg für die ungewöhnliche Stereochemie dieser Verbindungsklasse findet sich bei der Komplexierung mit Dieisennonacarbonyl. In der Literatur beschrieben ist der η^1 -Komplex des tetrasylilierten Bis(trimethylsilyl)amino[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphans, bei dem der hohe sterische Anspruch der Bis(trimethylsilyl)aminogruppe eine extensive Verdrehung der P=C-Doppelbindung verursacht^[60].

NIECKE et al. gelang 1981 die Synthese des ersten Amino(methylen)phosphins^[61]. 1984 folgte die erste kristallographische Charakterisierung dieses Aminophosphaalkenes von APPEL et al.^[54]. 1990 veröffentlichten MARKOVSKI et al. die erste Strukturbestimmung eines Aminophosphaalkenes mit der Einheit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}=\text{PN}$ ^[54]. Die APPEL'schen Aminophosphaalkene weisen im Gegensatz hierzu meistens eine $\text{Me}_3\text{Si}(\text{Ph})\text{C}=\text{PN}$ -Einheit auf.

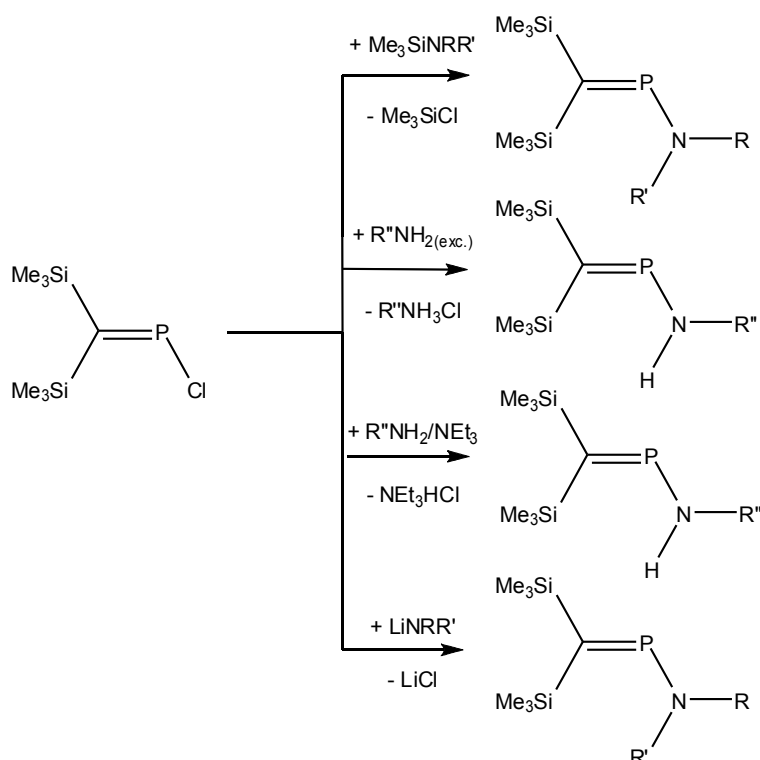


Abbildung 2.3.3: Literaturbekannte Synthesemethoden für Aminophosphaalkene ausgehend von Chlor-[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphan

Im Regelfall verläuft die Synthese der Aminophosphaalkene unter Aminolyse einer P-Cl-Bindung. Zahlreiche Aminophosphaalkene sind ausgehend von Chlor-[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphan dargestellt worden^[61,63,51,52]. Die P-Cl-Aminolyse macht sich entweder Trimethylchlorsilan-Abspaltung^[63], baseninduzierte HCl-Eliminierung^[63,51] oder Lithiumchlorid-Abspaltung^[51,52] zunutze. Die Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CLi}$ mit Iminophosphinen des Typs $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NP}=\text{NR}$ ermöglichte MARKOVSKI et al. die erste Synthese eines Aminophosphaalkenes ohne P-Cl-Aminolyse^[55].

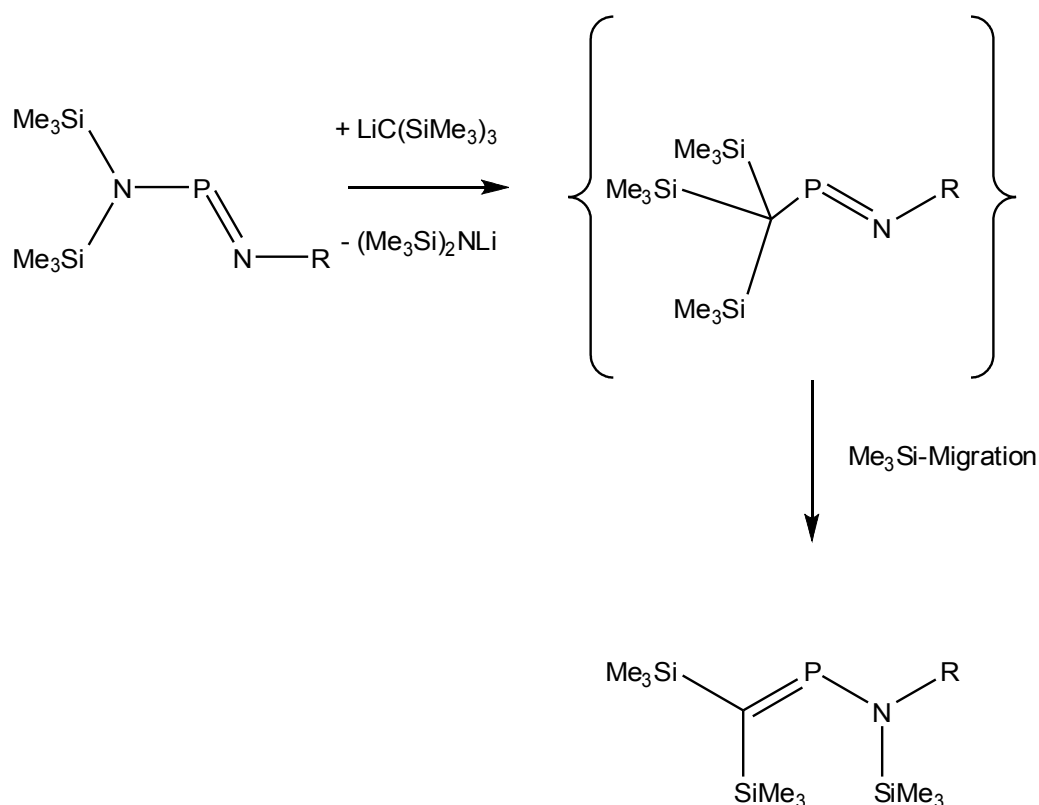


Abbildung 2.3.4: Synthese von Aminophosphaalkenen nach Markovskii^[55]

Der erste Schritt der Reaktionsfolge besteht in einem nucleophilen Angriff von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CLi}$ am Phosphoratom. Das unter Lithiumbis(trimethylsilyl)-amid-Abspaltung gebildete Iminophosphan lagert in einer 1,3-Trimethylsilylwanderung zum gewünschten Aminophosphaalken um.

Weitere alternative Synthesen nutzen die baseninduzierte HCl-Eliminierung von *P*-Aminophosphanen aus. Verwendung als Hilfsbasen finden Lithiumbis(trimethylsilyl)amid oder DBU^[64-66].

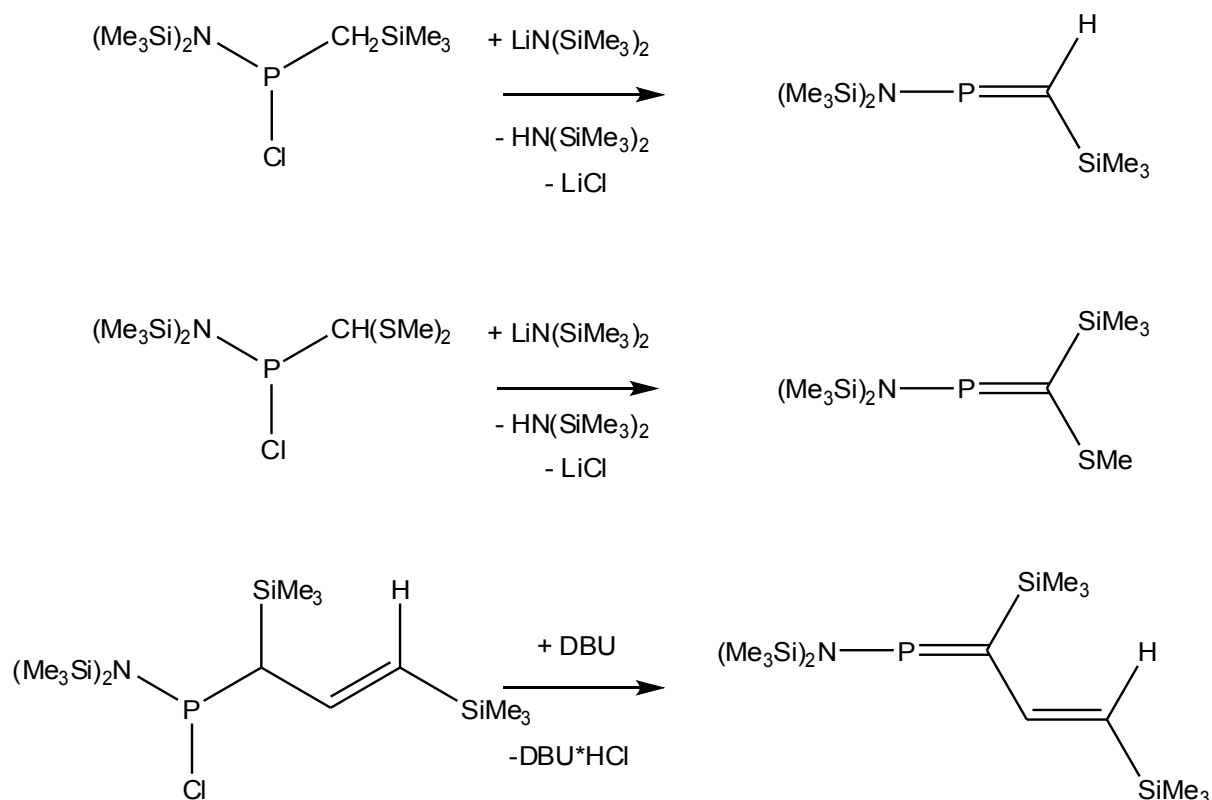


Abbildung 2.3.5: Synthese von Aminophosphaalkenen aus Aminophosphanen^[64-66]

Eine 1:2-Umsetzung von Natrium(trimethylsilyl)amid mit Alkyldichlorphosphanen in 2 Schritten stellt eine weitere Möglichkeit zur Generierung von Aminophosphaalkenen^[67,68] dar.

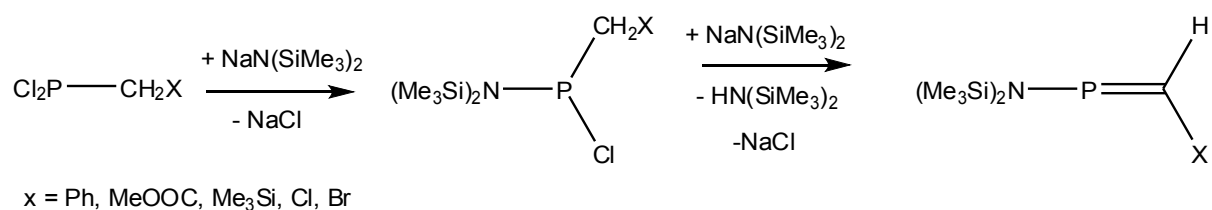


Abbildung 2.3.6: Herstellung von Alkyldichlorphosphanen^[67,68]

In der Dissertation von RUF aus dem Jahre 2000 wird über die Addition eines Bis(diethylamino)-chlorarsans an die $\text{P}=\text{C}$ -Dreifachbindung eines Phosphaalkins berichtet, die zur Bildung eines instabilen Aminophosphaalkenes führt.

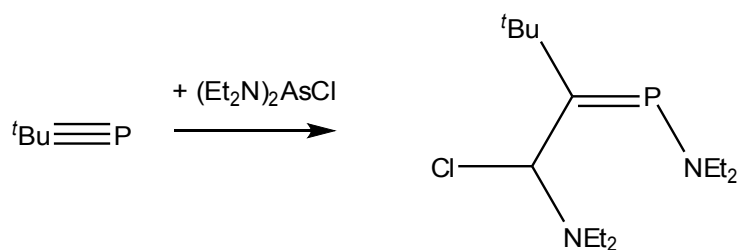


Abbildung 2.3.7: Entstehung eines Aminophosphaalkens durch Addition an ein Phosphaalkin^[69]

Aminophosphaalkene verfügen über ein breites Spektrum an unterschiedlichen Reaktionsmöglichkeiten. Aus der Literatur ist eine Vielzahl an Reaktionstypen für diese Substanzklasse bekannt. Es reicht von der Metallkomplexbildung mittels des freien Elektronenpaares am Phosphoratom über die Oxidation zu $\lambda^3\sigma^5$ -Phosphoranen und Additionen an die P=C-Doppelbindung bis hin zu diversen Reaktionen unter Spaltung der P-N-Bindung^[70,71].

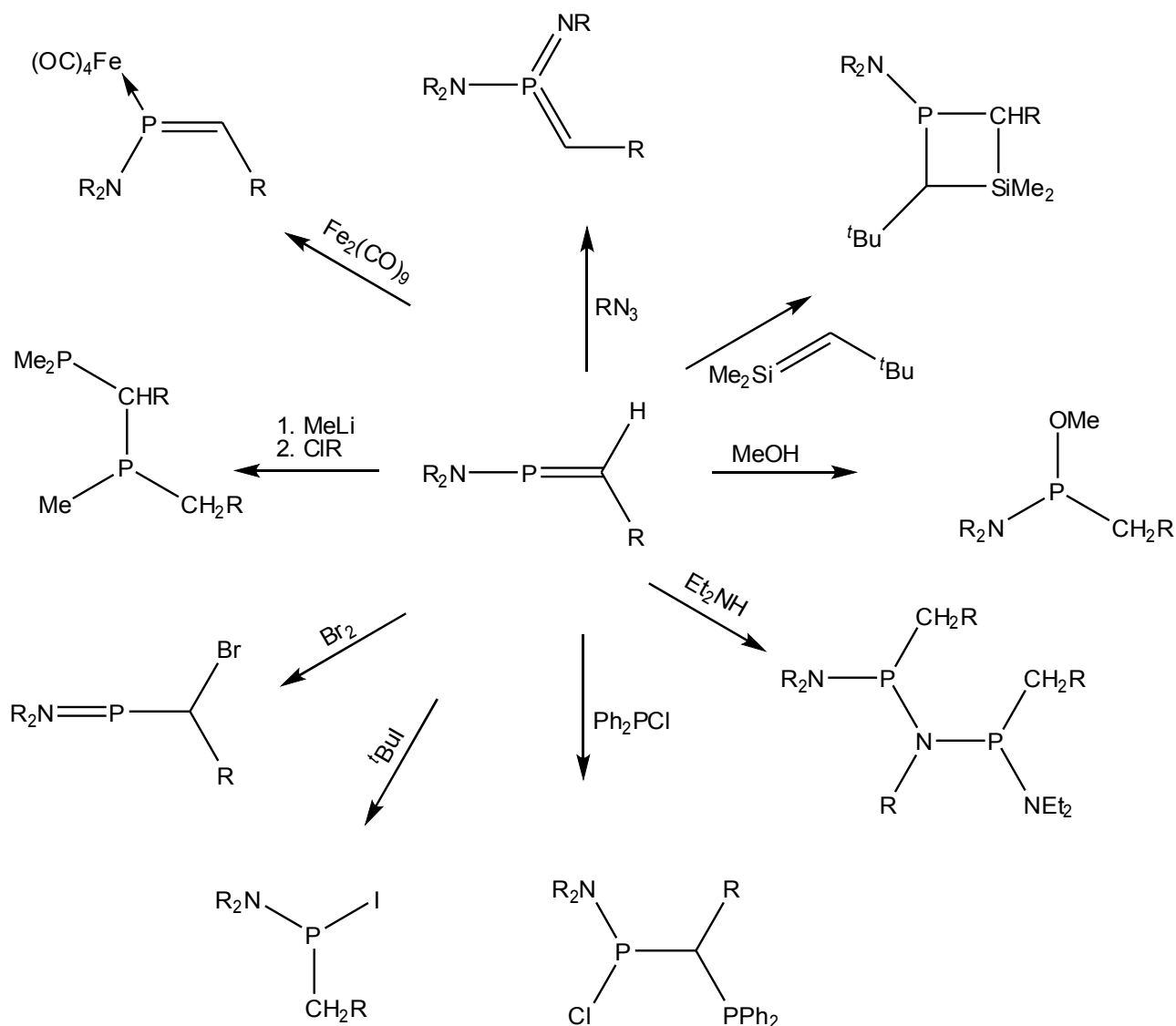


Abbildung 2.3.8: Reaktivität von Aminophosphaalkenen

Im Laufe der letzten Jahre entwickelten sich die Heteropentadiene zu wichtigen Reagenzien der Phosphorchemie. Bei dem von NIECKE gefundenen 2,3,4-Triphosphapentadienid-Anion aus Abbildung 2.3.9, handelt es sich bislang um die einzige Verbindung dieses Typs, bei der eine intensive Kommunikation zwischen den beiden $P=C$ -Einheiten vorzuliegen scheint^[114].

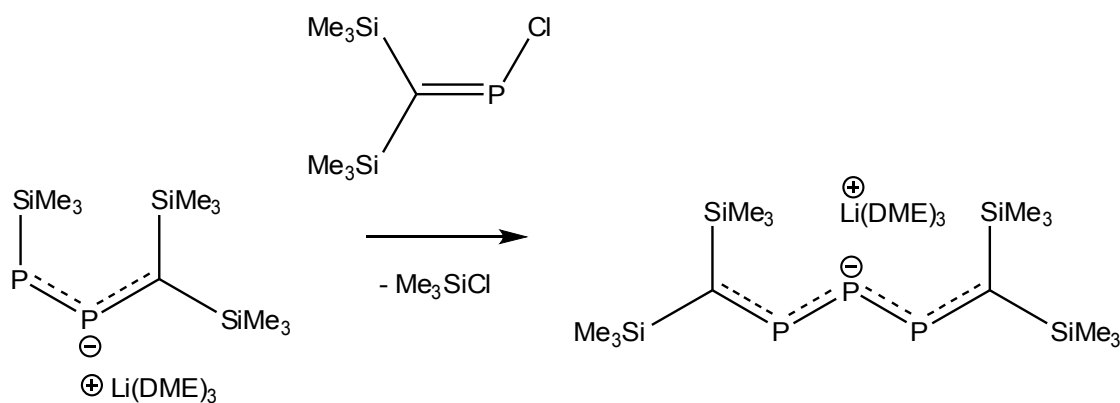


Abbildung 2.3.9: 2,3,4-Triphosphapentadienid-Anion^[120]

DU MONT et al. synthetisierten die chalkogenverbrückten Derivate^[49, 121 - 123]. Für die Isolierung der tellurverbrückten Spezies spielt die Wahl der Substituenten eine wichtige Rolle. Die Verbindung mit sterisch anspruchsvollen Substituenten am Methylenkohlenstoff ist beständig, wohingegen sich die analogen Verbindung mit kleineren Substituenten zersetzen^[49].

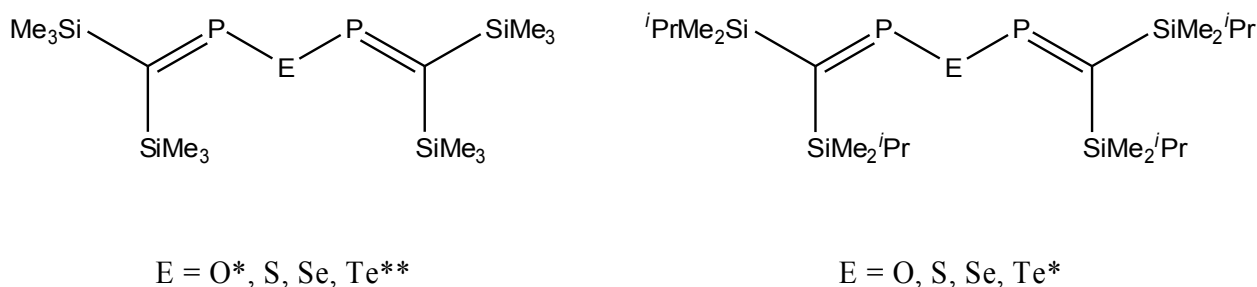


Abbildung 2.3.10: Chalkogenverbrückte Bis(phosphaalkene)^[49, 21-123], *nicht rein isoliert, ** nur Zersetzungsprodukte beobachtet

In Gegenwart von Triethylamin als Hilfsbase war es APPEL et al. im Jahre 1985 erstmals möglich, aus der 2:1-Umsetzung von 1-Chlor-2-phenyl-(trimethylsilyl)-1-phosphaethen mit *n*-Propylamin das erste stickstoffverbrückte Bis(phosphaalken) zu synthetisieren. Eine ^{31}P -NMR-spektroskopische Charakterisierung war möglich, Versuch zur Isolierung scheiterten^[54]. Durch die Einführung der sperrigen Dimethylisopropylsilylgruppe gelang es R. BÎRZOI, erstmals eine sauerstoffverbrückte Spezies in Reinsubstanz zu isolieren^[83].

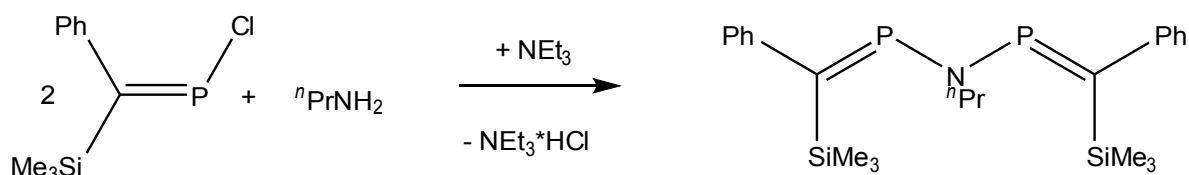


Abbildung 2.3.11: Appel: Darstellung von *n*-Propyliminobis{[phenyl(trimethylsilyl)methylen]phosphan}

ZOTA^[124] und VOLKHOLZ^[125] gelang es nacheinander, einen Arylrest am Stickstoff einzuführen und auf diesem Wege 3-Aza-2,4-diphospha-1,4-pentadiene zu erhalten. Der Dissertation von ZOTA ist zu entnehmen, dass der hohe sterische Anspruch des Supermesitylrestes am Stickstoff eine Nichtäquivalenz der beiden Phosphoratome bedingt. Die beiden Dubletts von Dubletts, die im ³¹P-NMR-Experiment nach Untersuchungen von R. BÎRZOI in Erscheinung treten, lassen sich zwei Konformeren zuordnen, die aufgrund der gehinderten Rotation um die P-N-Bindung zustande kommt^[87].

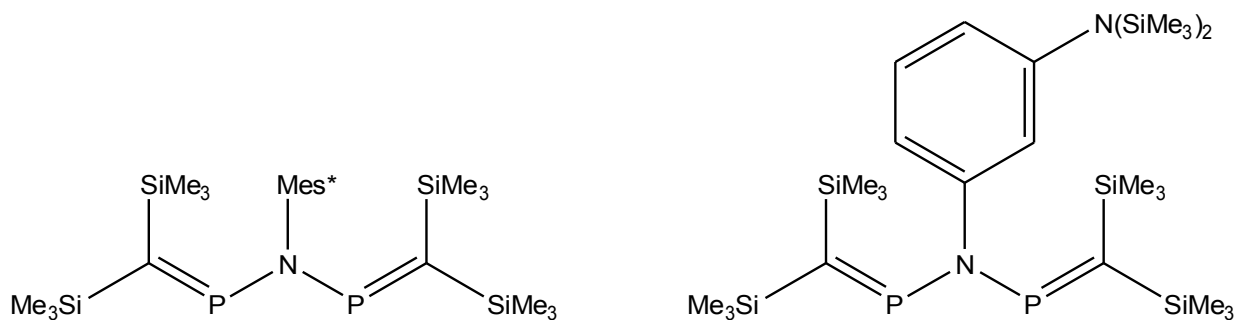


Abbildung 2.3.12: Aryliminobis(phosphaalkene)^[124, 125]

Im Falle der VOLKHOLZ'schen Verbindung liegt eine Koalenssenz der Resonanz vor. Erst die Messung bei tiefen Temperaturen (-40°C) gestattet eine Beobachtung getrennter Signale. Eine umfassende Charakterisierung dieser Verbindung gelang sowohl auf spektroskopischem als auch auf kristallographischem Wege.

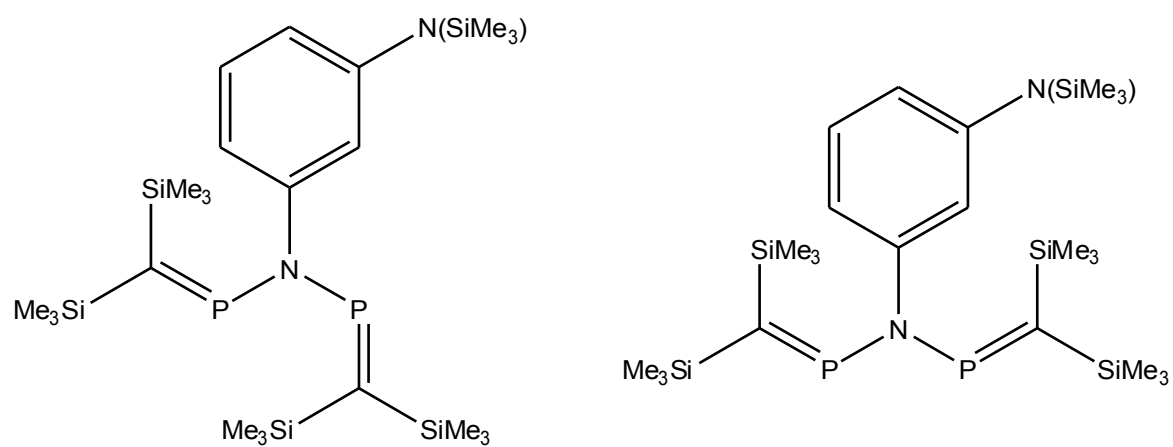


Abbildung 2.3.13: Die beiden Konformere der VOLKHOLZ'schen Verbindung in Lösung

3 Theoretische Grundlagen der NMR-Spektroskopie

Zu einer elementaren Analysemethoden, die dem Chemiker im Alltag zur Verfügung steht, hat sich im Laufe der Jahre die NMR-Spektroskopie (NMR = Nuclear Magnetic Resonance) entwickelt. Insbesondere der Einsatz der Heterokern-NMR-Spektroskopie war für die Anfertigung dieser Arbeit unerlässlich, weil viele kurzlebige und empfindliche Verbindungen und Zwischenstufen lediglich im ^{31}P -NMR-Experiment zu beobachten waren. Aus diesem Grunde soll im folgenden ein kurzer Abriss der theoretischen Grundlagen gegeben werden. Für tiefergehende Informationen sei auf die einschlägige Literatur verwiesen^[72-77].

3.1 Physikalische Grundlagen

Quantenmechanische Betrachtungen zeigen, dass der Drehimpuls p eines Atomkernes als gequantelte Größe vorliegt. Sein Betrag wird nach Gleichung 3.1.1 durch die Kerndrehimpuls-Quantenzahl I , den Kernspin, festgelegt.

$$|p| = \hbar \sqrt{I(I+1)} \quad ; \quad \hbar = \frac{h}{2\pi}$$

Gleichung 3.1.1

Es handelt sich bei dem Drehimpuls um eine vektorielle Größe, daher wird für die vollständige Beschreibung noch eine Richtungsangabe benötigt. Ebenso wenig darf die Orientierung des Drehimpulses nicht willkürlich gewählt werden. Bei der Festlegung der Vorzugsrichtung bezieht man sich auf die z -Achse des kartesischen Koordinatensystems. Die Projektion des Drehimpulses auf diese Achse beschreibt die magnetische Quantenzahl m_I nach Gleichung 3.1.2.

$$p_z = \hbar m_I$$

p_z = Drehimpuls mit z -Richtung ; m_I = magnetische Quantenzahl

Gleichung 3.1.2

m_I durchläuft dabei beliebige Werte von $-I$ bis $+I$. Die Anzahl der möglichen Projektionen des Drehimpulses auf die Vorzugsrichtung beträgt also $2I+1$. Für die hier vorliegende Arbeit kamen nur Kerne mit einem Kernspin von $I = +1/2$ in Betracht. Abbildung 3.1.1 spiegelt die Situation solcher Kerne wider.

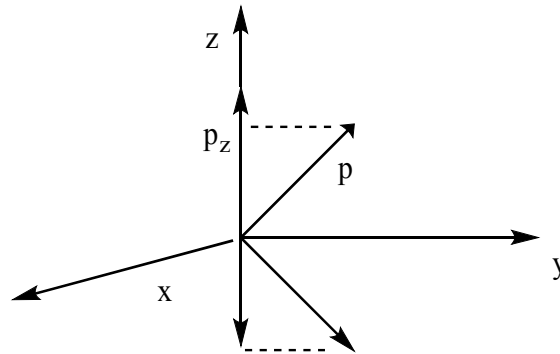


Abbildung 3.1.1: Richtungsquantelung des Drehimpulses

Nur Kerne mit ungerader Massen- oder Kernladungszahl (*uu*-, *gu*-, *ug*-Kerne) weisen überhaupt einen Kernspin auf und verfügen somit ein magnetisches Moment μ , welches dem Drehimpuls proportional ist.

$$\mu = \gamma p$$

μ = magnetisches Moment ; γ = gyromagnetisches Verhältnis
Gleichung 3.1.3

Die Proportionalitätskonstante γ wird als gyromagnetisches Verhältnis bezeichnet. Dieses Verhältnis ist eine für ein Element charakteristische Konstante und stellt ein Maß für die Nachweisempfindlichkeit eines Kernes in der NMR-Untersuchung dar. Kerne, die ein großes γ aufweisen sind empfindlicher als solche mit einem kleinen γ . Tabelle 3.1.1 zeigt eine Auflistung der in dieser Arbeit untersuchten NMR-aktiven Kerne.

Tabelle 3.1.1: Charakteristische Größen der in der Arbeit untersuchten NMR-aktiven Kerne

Isotop	Kernspin	natürliche Häufigkeit [%]	μ [10^7 rad/T s]	NMR-Frequenz [MHz]*	Standard
^1H	1/2	99.8	26.7522	200.1	Me_4Si (TMS)
^{13}C	1/2	1.108	6.7283	50.3	Me_4Si (TMS)
^{29}Si	1/2	4.7	-5.3190	39.8	Me_4Si (TMS)
^{31}P	1/2	100	10.8394	81.0	85%ige H_3PO_4
^{77}Se	1/2	7.58	5.1214	38.2	Me_2Se
^{119}Sn	1/2	8.58	-10.0318	74.6	Me_4Sn
^{125}Te	1/2	6.99	-8.5087	63.1	Me_2Te

* entsprechend einem Magnetfeld von 4.6999 T

Das Anlegen eines äußeren Magnetfeldes B_0 hebt die Entartung des magnetischen Momentes auf. Die Energie eines magnetischen Dipols wird durch Gleichung 3.1.4 definiert.

$$E = \mu \hbar m_l B_0$$

E = Energie des magnetischen Dipols ; B_0 = magnetische Flußdichte
Gleichung 3.1.4

Daraus ist ersichtlich, dass die Energie eines Kernes im Magnetfeld durch seine magnetische Quantenzahl m_l beschrieben wird. Für die Übergänge zwischen den einzelnen Energieniveaus gilt die Auswahlregel $\Delta m_l = \pm 1$. Die Bohrsche Frequenzbedingung $\Delta E = h\nu = \hbar\omega$ verbindet nach Gleichung 3.1.5 die Resonanzfrequenz mit dem gyromagnetischen Verhältnis und dem anliegenden Magnetfeld.

$$\omega = -\mu B_0$$

ω = Kreisfrequenz , speziell Resonanzfrequenz
Gleichung 3.1.5

Die Energiedifferenz ΔE zwischen zwei benachbarten Energieniveaus mit einem Kern mit einem Spin $I = 1/2$ ergibt sich nach Gleichung 3.1.6 zu:

$$\Delta E = -\mu \hbar B_0$$

ΔE = Energiedifferenz
Gleichung 3.1.6

Verglichen mit der mittleren Energie der Wärmebewegung fällt die Energiedifferenz ΔE eher gering

aus. Daraus resultiert eine nahezu identische Population beider Niveaus, der Überschuss im energieärmeren Niveau liegt im ppm-Bereich. Allerdings bedingt bereits dieser geringgradige Unterschied ein Überwiegen der Energieabsorption gegenüber der Energieemission. Diese Absorptionen werden als Signal beobachtet. Es besteht eine direkte Proportionalität zwischen der Intensität des gemessenen Signals und dem Besetzungsunterschied, also der Gesamtzahl der Spins innerhalb der Probe. Aus diesem Grunde korrelieren auch Konzentration der Probelösung und Signalintensität.

3.2 Parameter der NMR-Spektroskopie

3.2.1 Die chemische Verschiebung

Die bisherigen Betrachtungen waren aus Gründen der Einfachheit mit einzelnen Atomkernen befasst. Die Elektronenhülle der Kerne, die in Molekülen an der chemischen Bindung beteiligt ist, führt dazu, dass die in Gleichung 3.1.6 definierte Energiedifferenz ΔE und die aus ihr ableitbare Resonanzfrequenz ν_i durch die sogenannte Abschirmungskonstante σ modifiziert werden.

$$\Delta E = -\mu \hbar (1 - \sigma) B_0 \quad \text{bzw.} \quad \nu = \frac{\mu}{(2\pi)} (1 - \sigma) B_0$$

Gleichung 3.2.1.1

Aus Gründen der praktischen Umsetzung wird die chemische Verschiebung δ aus der Frequenzdifferenz $\Delta \nu$ zwischen der gemessenen Differenz ν eines bestimmten Atomkernes i und der Frequenz $\nu_{Ref.}$ (Standard) bestimmt. Aus Gleichung 3.2.1.2 wird δ als eigentlich dimensionslose Größe erhalten, der jedoch häufig noch die „Einheit“ ppm angehängt wird.

$$\delta = \frac{(\nu - \nu_{Ref.})}{\nu_{Ref.}} 10^6$$

mit δ = chem. Verschiebung ; ν = Resonanzfrequenz ; $\nu_{Ref.}$ = Resonanzfrequenz des Standards

Gleichung 3.2.1.2

Der Abschirmungskonstante σ wohnen, wie aus Gleichung 3.2.1.3 zu entnehmen ist, drei Beiträge inne^[78].

$$\sigma = \sigma^{dia} + \sigma^{para} + \sigma^{\dot{i}}$$

σ^{dia} = diamagnetischer Beitrag ; σ^{para} = paramagnetischer Beitrag ; $\sigma^{\dot{i}}$ = weitere Beiträge

Gleichung 3.2.1.3

Das Einwirken des äußeren Magnetfeldes ruft in der kugelförmigen Elektronenwolke des isolierten Atoms elektrischen Strom hervor. Dieser induziert ein weiteres Magnetfeld, welches dem von außen anliegenden entgegengesetzt ist. Die Arbeiten von Lamb^[79] ermöglichen eine Berechnung der diamagnetischen Abschirmungskonstante σ^{dia} . Flygare^[80] fand eine Vereinfachung, die keine Kenntnis der Wellenfunktion des Atomes voraussetzt.

$$\sigma^{dia} = \frac{-\mu_0 e^2}{2\pi 3m_e} \frac{\sum Z_i}{r_{ij}}$$

μ_0 = magnetische Feldkonstante ; e = elektrische Elementarladung ;

m_e = Ruhemasse des Elektrons ;

Z_i = Ordnungszahl des benachbarten Atoms i ;

r_{ij} = Abstand zwischen betrachtetem Atom j und benachbartem Atom i

Gleichung 3.2.1.4

Der Entschirmung des zu messenden Kernes, die durch die Elektronen mit Bahnmomenten verursacht wird, trägt der paramagnetische Teil der Abschirmungskonstante σ^{para} Rechnung. Qualitative Interpretationen zum Beitrag von σ^{para} in großen Molekülen lassen sich durch die Näherung von Karplus und Pople^[81] durchführen

$$\sigma^{para} = -\mu_0 \frac{m y_B^2}{(2\pi \Delta E)} r^{-3} (Q - i + \sum Q_j)$$

μ_B = Bohrsches Magneton ; ΔE = empirische Anregungsenergie ;

r = Radius eines entsprechend lokalisierten Molekülorbitals ;

Q_i, Q_j = Elektronendichte- und Bindungsordnungswerte, wie sie aus MO-Berechnungen folgen

Gleichung 3.2.1.5

ΔE aus Gleichung 3.2.1.5 ist der Term für die mittlere Anregungsenergie, die ohne Kenntnis aller Energiedifferenzen zwischen Grund- und sämtlichen Anregungszuständen verzichtet. ΔE wird in diesem Zusammenhang also zu einem empirischen experimentell zugänglichen Parameter. Für leichte Kerne wie Wasserstoff spielt die paramagnetische Abschirmungskonstante eine

untergeordnete Rolle und gewinnt erst mit steigendem Atomgewicht an Bedeutung.

Der Term σ^* beschreibt den Einfluß aller Nachbaratome, - atomgruppen und -moleküle. Im Falle der ^1H -NMR-Spektroskopie sind vor allem Anisotropie- und Ringstromeffekte zu nennen. Darüber hinaus wird mit σ^* dem Effekt von Konzentrations- und Lösungsmittelleffekten Rechnung getragen.

3.2.2 Die Spin, Spin- Kopplung

Abgesehen von der Wechselwirkung des Magnetfeldes des angeregten Kernes mit dem äußeren Feld kann es ebenso zur einer Interaktion zwischen den Magnetfelder der einzelnen Kerne kommen. Diese Art der Wechselwirkung bezeichnet man als Spin, Spin- Kopplung und ordnet ihr folgende Energie zu:

$$E_{NN}' = hI_N(D + J)I_N$$

$E_{NN}' = \text{Wechselwirkungsenergie}; I_N, I_N' = \text{Kernspin der Atome } N, N';$
 $D = \text{Direkte Kopplungskonstante}; J = \text{indirekte Kopplungskonstante}$

Gleichung 3.2.2.1

D ist hierbei die direkte oder auch dipolare Kopplungskonstante, die aus der räumlichen Wechselwirkung der magnetischen Dipole resultiert. Aus diesem Grunde ist D nur dann bei Festkörpermessungen oder bei Proben mit Orientierung messbar. In isotroper Lösung heben sich die Tensorkomponenten im Mittel auf. Die Größe J hingegen ist der Tensor der indirekten (skalaren) Kopplung, die durch Bindungselektronen vermittelt wird. In isotroper Lösung kann nur die Spur des Tensors bestimmt werden, so dass nur der Wert für J ermittelt werden kann. Die Angabe erfolgt in Hz. Seine Größe hängt nicht von der Feldstärke ab.

Ramsay und Purcell postulieren drei Mechanismen zur elektronenvermittelten Spin, Spin-Kopplung^[82].

$$J = J^{FC} + J^{OD} + J^{DD}$$

$J^{FC} = \text{Fermi} - \text{Kontakt} - \text{Term}; J^{OD} = \text{Orbital} - \text{Dipol} - \text{Term}; J^{DD} = \text{Dipol} - \text{Dipol} - \text{Term}$

Gleichung 3.2.2.2

Unterschieden wird also zwischen dem Fermi-Kontakt-Term J^{FC} , der Orbital-Dipol-Wechselwirkung J^{OD} und der Dipol-Dipol-Wechselwirkung, deren Beträge sowohl positive als auch negative Vorzeichen annehmen können.

Den wichtigsten Beitrag leistet der Fermi-Kontakt-Term J^{FC} . Anhand dieses Terms lässt sich der oftmals beobachtete Vorzeichenwechsel erklären, der bei der Kopplung benachbarter Kerne (1J) zu geminalen (2J) und vicinalen (3J) Kopplungen auftritt. Kernspin und Elektronen-Spin richten sich infolge des Pauli-Prinzips antiparallel aus, da s-Orbitale auch am Kernort eine endliche Elektronendichte besitzen. Ebenso sind die Spins zweier Bindungselektronen antiparallel ausgerichtet, wohingegen die Spins beim Übergang zu einem andern Orbital in Einklang mit der Hund'schen Regel eine parallele Orientierung erfahren. Der energetisch begünstigte Fall bewirkt eine antiparallele Einstellung der Kernspins über eine Bindung und eine parallele über zwei Bindungen. Gemäß der Vorzeichendefinition für J entspricht eine Erniedrigung der Wechselwirkungsenergie $E_{NN'}$ durch antiparallel angeordnete Spins einer positiven Kopplungskonstanten.

Im Orbital-Dipol-Term J^{OD} werden solche Wechselwirkungen beschrieben, die aufgrund der Interaktion des Kernspins mit dem durch die Orbitalbewegung der Elektronen hervorgerufenen magnetischen Momentes auftreten. Der Dipol-Dipol-Term J^{DD} beinhaltet die Wechselwirkung der magnetischen Dipole von Kern und Elektronen. Diese beiden Anteile zur Spin, Spin-Kopplung spielen häufig in Mehrfachbindungssystemen und bei Kernen mit höherer Ordnungszahl eine Rolle.

Spektren erster Ordnung ermöglichen die Bestimmung der Kopplungskonstante unmittelbar aus dem experimentell erstellten Spektrum. Im Rahmen dieser Arbeit wurde häufig ein Zweispinsystem AX beobachtet, das aus zwei Resonanzsignalen mit den Frequenzen ν_A und ν_X besteht.

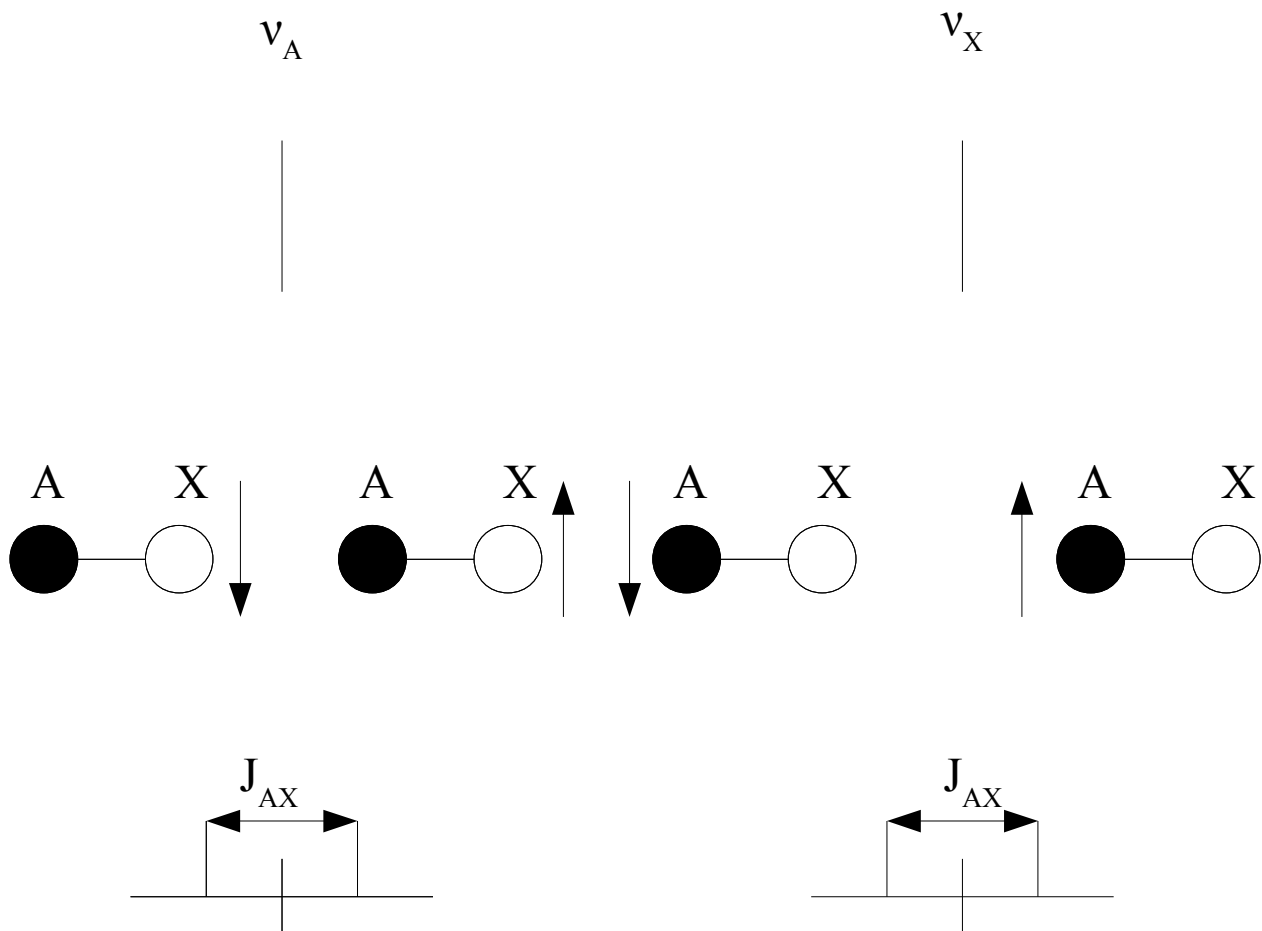


Abbildung 3.2.2.1: Skizzierung der Feinstruktur eines Zweispinsystems AX

(ν_A, ν_X Resonanzfrequenzen; J_{AX} Kopplungskonstante)

Bei einer Kopplung zwischen zwei Kernen erscheinen im NMR-Experiment jeweils 2 Signale für den A- und für den X-Kern. Für das exakte Verständnis der Aufspaltung zu einem Dublett muss eine Fallunterscheidung getroffen werden. Für die chemische Verschiebung ν_A für den A-Kern bestehen prinzipiell die Möglichkeiten, dass der Kernspin parallel (\uparrow) oder antiparallel (\downarrow) zum äußeren Magnetfeld orientiert ist. Aus dieser Situation resultiert die Verschiebung von ν_A entweder um einen bestimmten Betrag zum höheren oder um den selben Betrag zum tieferen Feld hin. Beide Zustände unterliegen einer statistischen Verteilung; daher erscheinen beide Signale mit derselben Intensität, ihr Abstand ist die Kopplungskonstante J_{AX} . Die Anzahl der Signale, also die Multiplizität M , wird nach Gleichung bestimmt.

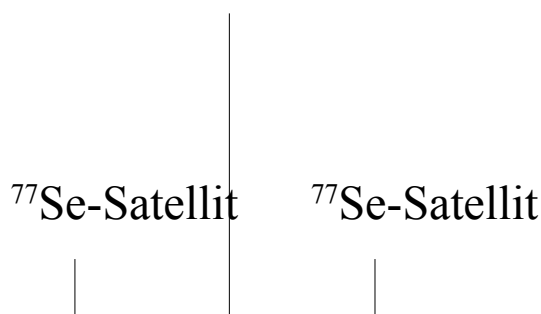
$$M = 2nI + 1$$

(M = Multiplizität ; n = Anzahl der äquivalenten Nachbaratome)

Gleichung 3.2.2.3

n ist hierbei die Anzahl der äquivalenten Nachbaratome und I der Kernspin. Für die im Rahmen dieser Arbeit experimentell untersuchten Kerne mit einem Spin $I = \frac{1}{2}$ vereinfacht sich der Ausdruck zu $M = n + 1$.

Wenn es sich bei der untersuchten Kernart um ein mehrisotopiges Element handelt, weist das aufgenommene Spektrum gewisse Besonderheiten auf. Wird z. B. eine (^{31}P , ^{77}Se)-Kopplung untersucht, so tritt im ^{31}P -NMR-Spektrum lediglich für die Moleküle ein Dublett auf, die das NMR-aktive Isotop ^{77}Se enthalten. Alle anderen Atome erzeugen hingegen keine Kopplung und erscheinen als Singulett. Die Signalintensitäten korrelieren mit der natürlichen Häufigkeit der unterschiedlichen Isotope. Die Verschiebung beider Signale ist nahezu identisch, daher wird das Singulett nahezu symmetrisch von den beiden Resonanzen des Dubletts umgeben. Oft wird gefunden, dass die relative Häufigkeit der NMR-aktiven Isotope von mehrisotopigen Elementen eher gering ist. Aus diesem Grunde tritt das Dublett im NMR-Spektrum ebenfalls mit nur geringer Intensität in Erscheinung und wird als Satelliten-Signal bezeichnet (Abbildung 3.2.2.2).



*Abbildung 3.2.2.2: Schematische
Darstellung eines ^{31}P -NMR-Spektrums mit
 ^{77}Se -Satelliten*

Schwieriger gestaltet sich die Ermittlung der Kopplungskonstanten in Zweispinsystemen, wenn die Verschiebungsdifferenz der kopplenden Kerne einer ähnlichen Größenordnung liegt wie die Kopplungskonstante selbst. Diese Systeme werden als Spektren höherer Ordnung bezeichnet.

Erkennbar wird dieser Effekt, weil die beiden Resonanzen für den betrachteten Kern nicht mehr dieselbe Intensität aufweisen, sondern einem „Dacheffekt“ unterliegen (Abbildung. 3.2.2.3).

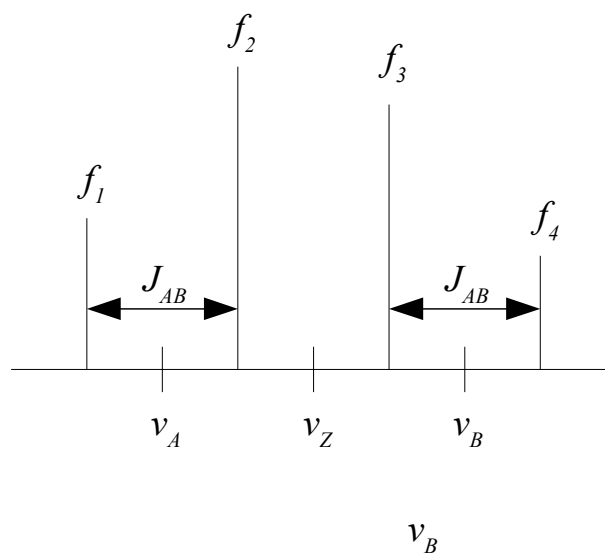


Abbildung 3.2.2.3: Skizzierung eines AB-Systems

Für die Auswertung werden die vier Linien des AB-Systems nummeriert (f_1 bis f_4). Die Kopplungskonstante ergibt sich in Analogie zum AX-System als Differenz der Linien f_1 und f_2 bzw. f_3 und f_4 .

$$|J_{AB}| = |f_1 - f_2| = |f_3 - f_4|$$

J_{AB} = Kopplungskonstante; $f_1 \dots f_4$ = Linien \mathfrak{Z} AB-System

Gleichung 3.2.2.4

Die Schwerpunkte der Linien f_1 und f_2 bzw. f_3 und f_4 definieren die chemische Verschiebung. Einfacher ist die Verschiebungsdifferenz $\Delta\nu = \nu_A - \nu_B$ zu bestimmen.

$$\Delta \nu = \sqrt{|(f_1 - f_4)(f_2 - f_3)|}$$

$\Delta \nu = \text{Verschiebungsdifferenz}$

Gleichung 3.2.2.5:

$\Delta \nu$ stellt das geometrische Mittel aus den Abständen der beiden äußeren und inneren Linien dar, daher erlangt man mit der Frequenz des Zentrums ν_Z Kenntnis über die Verschiebungen ν_A und ν_B .

$$\nu_A = \nu_Z + \frac{\Delta \nu}{2} \quad \nu_B = \nu_Z - \frac{\Delta \nu}{2}$$

$\nu_A, \nu_B = \text{Resonanzfrequenzen der Kerne A und B ; } \nu_Z = \text{Zentrum des AB-Systems}$

Schon das Vorhandensein dreier miteinander koppelnder Kerne gestaltet Spektren höherer Ordnung so kompliziert, dass oftmals auf Computersimulationen zurückgegriffen wird, um die NMR-spektroskopischen Daten zu ermitteln^[83].

4 Diskussion der Ergebnisse

4.1 Darstellung neuer Chlorphosphaalkene

4.1.1 Darstellung von *P*-Chlor-bis(methyldiphenylsilyl)methylenphosphan

4.1.1.1 Darstellung von Bis(methyldiphenylsilyl)chlormethan

Die Synthese von *P*-Chlor-bis(methyldiphenylsilyl)methylenphosphan verläuft als eine dreistufige Synthese in enger Anlehnung an die Darstellung der bisher bekannten Derivate $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}=\text{PCl}^{[47]}$, $(^i\text{PrMe}_2\text{Si})_2\text{C}=\text{PCl}^{[49]}$ und $(\text{PhMe}_2\text{Si})_2\text{C}=\text{PCl}^{[50]}$.

Als Produkt der ersten Stufe wird Bis(methyldiphenylsilyl)chlormethan aus einer Eintopfsynthese in Anlehnung an COWLEY^[48] erhalten. Edukte der ersten Stufe sind Dichlormethan als Träger des zentralen Kohlenstoffatoms und 2 Äquivalente Methyldiphenylchlorsilan. Die Aktivierung von Dichlormethan gelingt durch zweimalige Deprotonierung mit *n*-Butyllithium. Die Reaktion unterliegt einem konsekutiven Verlauf.

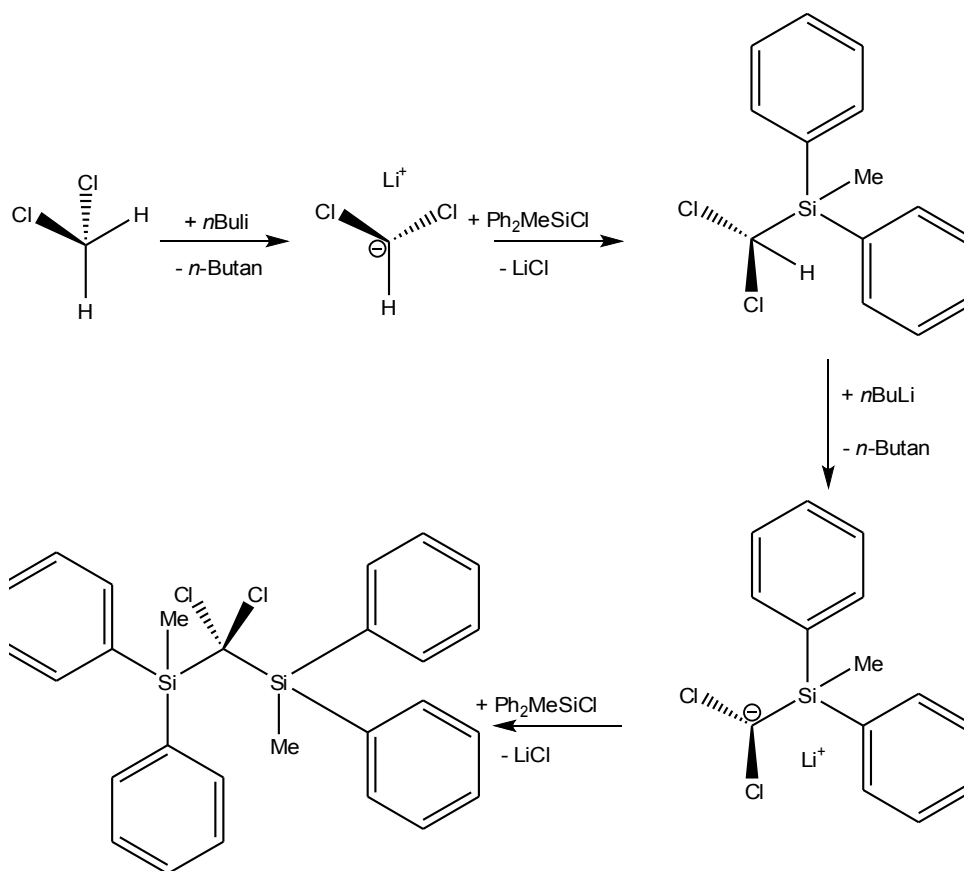


Abbildung 4.1.1.1.1: Reaktionsschema zur Synthese von Bis(methyldiphenylsilyl)dichlormethan

Die Reaktionsbedingungen sind so zu wählen, dass n -Butyllithium innerhalb von 4-5 Stunden bei -110°C zugegeben wird, um den kinetisch Reaktionspfad zu erzwingen und die thermodynamisch präferierte Abspaltung von Lithiumchlorid zu unterdrücken. Die Reaktion ist frühestens 2 Stunden nach Erwärmen auf Raumtemperatur abgeschlossen^[49], jedoch bewirkt eine längere Reaktionsdauer (also über Nacht) eine deutliche Erhöhung der Ausbeute um etwa 15%.

Im zweiten Reaktionsschritt, der bei einer Temperatur von -90°C verläuft, um wiederum kinetische Reaktionskontrolle auszuüben, geht das zuvor gebildete Dichlorsilylmethan unter Einwirkung des dritten Äquivalents $n\text{BuLi}$ einen Metall-Halogen-austausch ein. Eine Umkehrung der Bindungspolarität am Kohlenstoff ist die Folge. Die intermediär gebildete Organolithiumverbindung wird alsdann mit einem protischen Reagenz behandelt, um den Aufbau einer CH-Bindung zu ermöglichen.

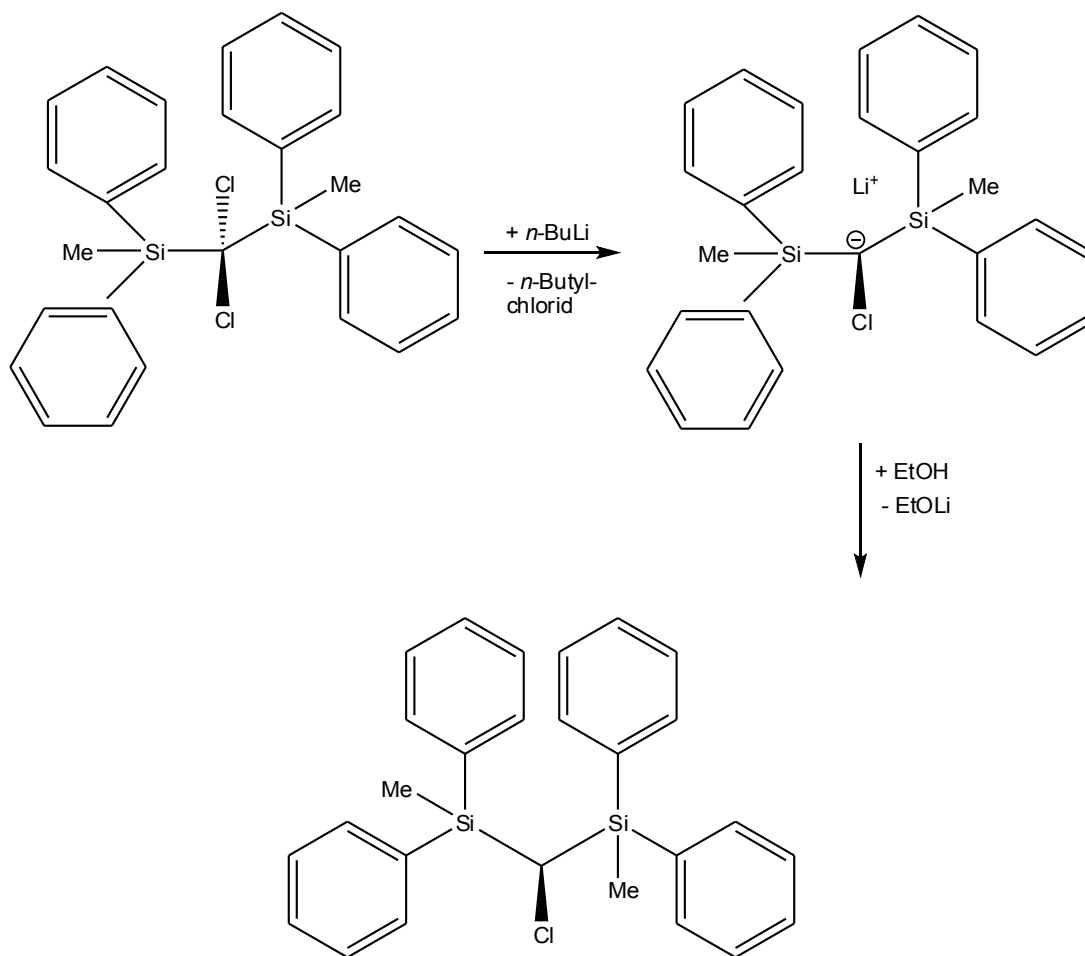


Abbildung 4.1.1.1.2: Synthese von Bis(methyldiphenylsilyl)chlormethan

Das wichtigste Signal im ^1H -NMR-Spektrum von Bis(methyldiphenylsilyl)chlormethan ist das des Methylkohlenstoffs bei 3,63 ppm mit einer $^2J_{(\text{HSi})}$ -Kopplung von 6.7 Hz. Sowohl der beobachtete Verschiebungsbereich als auch die Größe der Kopplungskonstante liegen innerhalb des für Verbindungen dieses Typs antizipierten Bereiches.

Aus der Arbeit von D. BUGNARIU ist bekannt, dass die Einführung der $^i\text{PrMe}_2\text{Si}$ -Gruppe zu Diastereotropie und somit zu magnetischer Inäquivalenz der Methylgruppen beider Silylgruppen im Bisylchlormethan führte^[49]. Der Analogieschluß legt die Vermutung nahe, dass die beiden Phenylgruppen der Zielverbindung ebenso diastereotropes Verhalten aufweisen sollten. Es gelang aber nicht, dieses Phänomen im ^1H -NMR-spektroskopischen Experiment zu beobachten. Hier wird lediglich ein breites Multipllett im aromatischen Verschiebungsbereich beobachtet.

Im ^{13}C -NMR-Experiment werden erwartungsgemäß insgesamt 8 Signale für die Si-

Phenylgruppen beobachtet. Die beiden Si-Methylgruppen erzeugen ein Signal mit einer chemischen Verschiebung von -3.76 ppm und einer $^1J_{\text{(CSi)}}$ -Kopplung vom 12.85 Hz.

Elementaranalytische Untersuchungen bestätigten das Vorliegen der gewünschten Zielverbindung.

4.1.1.2 Darstellung von Bis(methyldiphenylsilyl)methyldichlorphosphan

Zielverbindung der zweiten Stufe ist Bis(methyldiphenylsilyl)methyldichlorphosphan. Zugänglich ist diese Verbindung, ausgehend vom Bisylchlormethan, über eine zweistufige Synthese. Im ersten Schritt inseriert Magnesium in einer Grignard-Reaktion reduktiv in die Kohlenstoff-Halogen-Bindung. Hierbei tritt erneut eine Umkehr der Bindungspolarität ein, so dass bei der Umsetzung mit Phosphortrichlorid ein nukleophiler Angriff des Kohlenstoffs am Phosphor erfolgt.

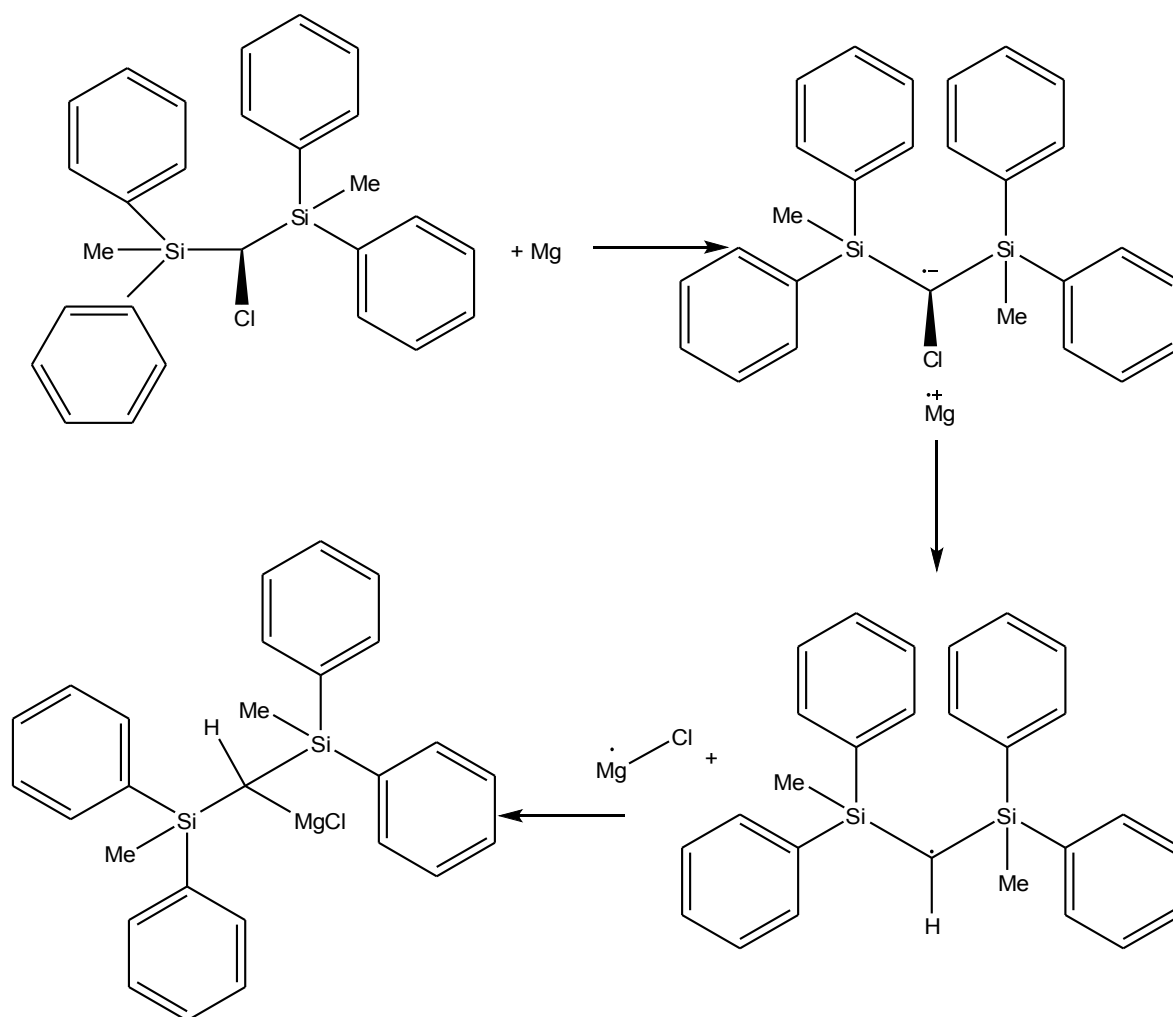


Abbildung 4.1.1.2.1: Mechanismus der Grignard-Reaktion

Die Grignard-Verbindung wird durch Umsatz von Bis(methyldiphenylsilyl)chlormethan mit festem Magnesium bei Raumtemperatur erreicht. Die Wärmezufuhr spielt für die Initiierung der Reaktion eine entscheidende Rolle. Andere Starter wie Brom, Iod oder kurzkettige Halogenalkane sind wegen der Bildung von Nebenprodukten möglichst zu meiden. Das metallische Magnesium geht im Laufe der Reaktion als Grignard-Verbindung in Lösung. Es kommt zur Ausbildung des sogenannten Schlenk-Gleichgewichtes, in dem das Grignard-Reagenz von je zwei Lösungsmittelmolekülen über die freien Elektronenpaare des Sauerstoffs koordiniert ist.

Die Umsetzung der Grignard-Verbindung mit Phosphortrichlorid soll in der Bildung des einfach substituierten Produktes münden. Dies gelingt zum einen durch die Wahl des stöchiometrischen Verhältnisses. Zum anderen wird Phosphortrichlorid in Tetrahydrofuran vorgelegt, um die Konzentration der Organomagnesiumverbindung über die gesamte Reaktionsdauer gering zu halten. Die sterisch anspruchsvollen Silylgruppen tragen ebenfalls einen Teil zur Produktkontrolle bei.

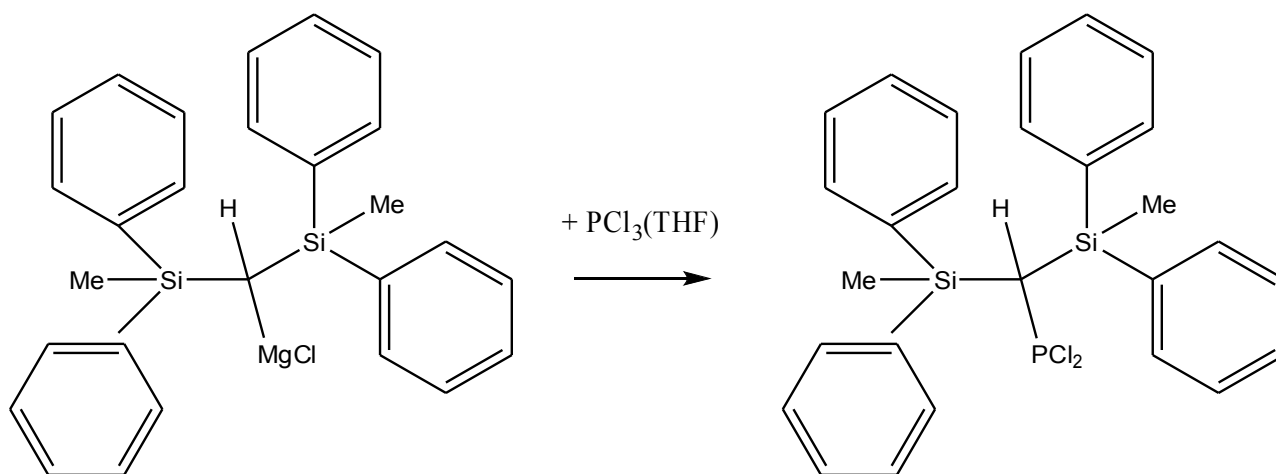


Abbildung 4.1.1.2.2: Substitution am Phosphoratom

Die mittels ³¹P-NMR-spektroskopischen Untersuchungen durchgeführte Reaktionskontrolle zeigt keinen Überschuss von Phosphortrichlorid an, sondern lediglich das Signal des Dichlorphosphans bei 215.0 ppm. Um diese Resonanz sicher dem gewünschten Produkt zuordnen zu können wird das ³¹P-NMR-Spektrum protonengekoppelt aufgenommen. Die ²J_(P,H)-Kopplung beträgt 10.0 Hz. Des weiteren wird im ³¹P-NMR-Experiment eine Resonanz bei 359.3 ppm mit einer ²J_(P,Si)-Kopplung von 47.2 Hz beobachtet. Dieses Signal wird *P*-Chlor-bis(methyldiphenylsilyl)methylenphosphan zu geordnet.

4.1.1.3 Darstellung von *P*-Chlor-bis(methyldiphenylsilyl)methylenphosphan

P-Chlor-bis(methyldiphenylsilyl)methylenphosphan wird durch baseninduzierte 1,2-Eliminierung hergestellt. Als Base wird 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (DBO) verwendet. Abweichend von den bislang bekannten Derivaten wird als Lösungsmittel Toluol gewählt, da sowohl das Edukt als auch das Produkt weder in *n*-Pentan noch in einer Mischung von Diethylether und Tetrahydrofuran löslich sind. DBO ist im Vergleich zu Triethylamin die stärkere Base, da das freie Elektronenpaar keiner sterischen Hinderung unterliegt. Da es sich hierbei um eine bifunktionelle Base handelt, können theoretisch 2 Äquivalente HCl eliminiert werden. Es wird jedoch im äquimolaren Verhältnis gearbeitet, um in folgenden Reaktionsschritt eine quantitative Abtrennung des Basensalzes zu gewährleisten.

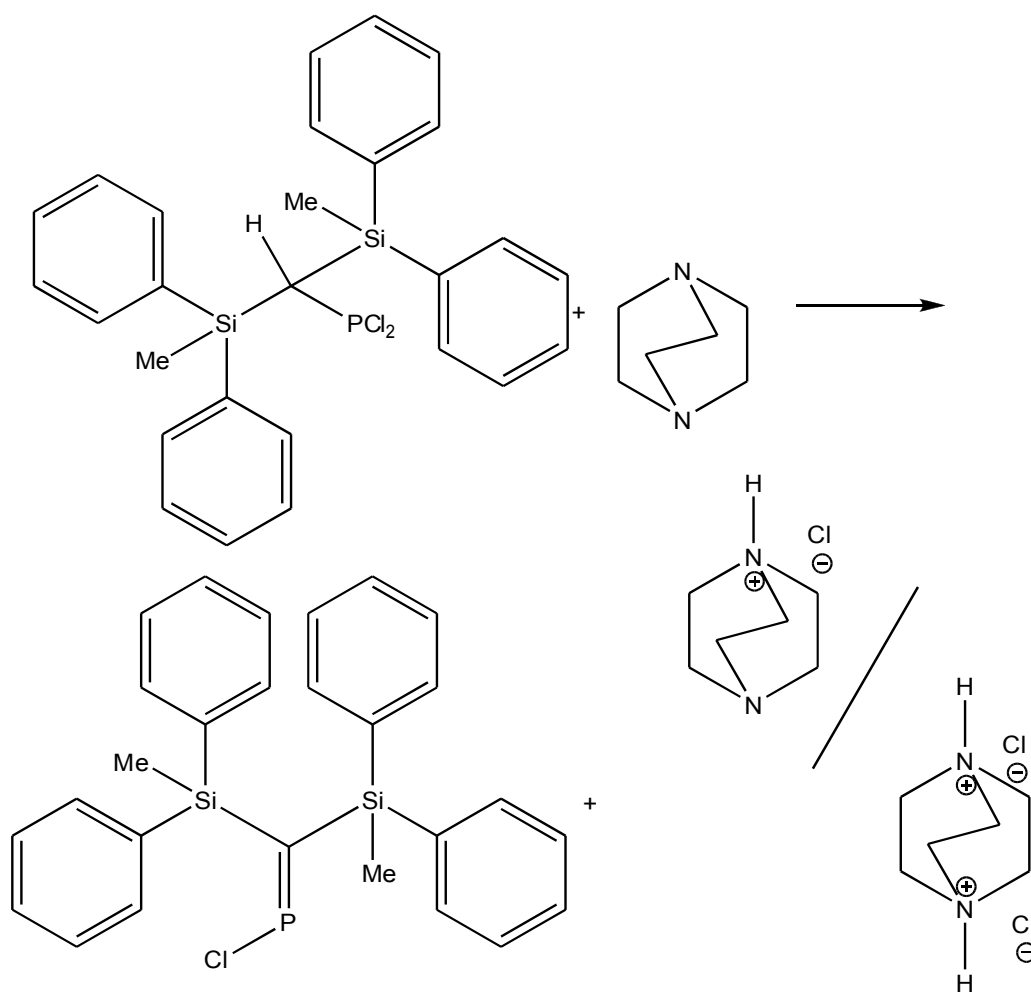


Abbildung 4.1.1.3.1: *P*-Chlor-bis(methyldiphenylsilyl)methylenphosphan durch HCl-Eliminierung

P-Chlor-bis(methyldiphenylsilyl)methylenphosphan wird durch Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum und mehrmaliges Waschen des Rückstandes mit *n*-Pentan erhalten. Die Resonanz des Signals im ^{31}P -NMR-Spektrum liegt bei 359.3 ppm mit einer $^2J_{(\text{PSi})}$ -Kopplungskonstante von 47.2 Hz.

Als Nebenprodukt wird stets ein geringer Anteil Di(bis[methyldiphenylsilyl]methylenphosphanyl)oxid mit einer chemischen Verschiebung von 366.6 ppm beobachtet. In einem einzigen Versuch wurde diese Nebenreaktion nicht beobachtet. Das Produkt lag dann als Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 34°C vor.

An der P=C-Doppelbindung tritt in Hinsicht auf das freie Elektronenpaar am Phosphor-Atom *cis/trans*-Isomerie auf. Die Silylgruppe auf der Seite des freien Elektronenpaares wird als *trans*-ständig zum Chloratom betrachtet, die andere Silylgruppe entsprechend als *cis*-ständig zum Chloratom. Im ^1H -NMR-Spektrum erscheinen für die beiden Methylgruppen der Silylgruppen zwei unterschiedliche Signale: die *trans*-ständige Si-Methylgruppe wird als Dublett mit einer chemischen Verschiebung von -0.13 ppm so wie einer $^4J_{(\text{HP})}$ -Kopplung von 5.0 Hz beobachtet, wohingegen die *cis*-ständige Si-Methylgruppe ein Singulett erzeugt, dessen Resonanz geringfügig ins tiefe Feld verschoben ist.

Die Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum dieser Verbindung zeigen teilweise eine PC-Kopplung auf. Die größte Kopplung wird für den Methylenkohlenstoff der P=C-Doppelbindung mit $^1J_{(\text{CP})} = 96.87$ Hz beobachtet. Die Si-Phenylgruppen werden den Resonanzen mit den chemischen Verschiebungen zwischen 136 ppm und 129 ppm zugeordnet, wobei die *cis*-ständigen einer leichten Tieffeld-Shift unterliegen. Die Signale sind alle etwas verbreitert, was der Kopplung zwischen Phosphor und Kohlenstoff im NMR-Experiment zu zuschreiben ist. Die Aufspaltung in Dubletts konnte lediglich für die *ortho* und *meta* Kohlenstoffatome der *cis*-ständigen Silylgruppen beobachtet werden ($^4J_{(\text{CP})} = 2.23$ Hz bzw. $^5J_{(\text{CP})} = 2.23$ Hz).

4.1.2 Darstellung von *P*-Chlor-bis(*tert*-butyldimethylsilyl)methylenphosphan

4.1.2.1 Darstellung von Bis(*tert*-butyldimethylsilyl)chlormethan

Die Darstellung von Bis(*tert*-butyldimethylsilyl)chlormethan erfolgt auf dem gleichen Wege und nach dem gleichen Mechanismus wie die Synthese von Bis(methyldiphenylsilyl)chlormethan. Anzumerken ist hier lediglich, dass die Extraktion der wässrigen Phase am Ende der Reaktionsfolge

– in Analogie zu den schon bekannten analogen Chlormethanen: $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}(\text{H})\text{Cl}^{[48]}$, $(^i\text{PrMe}_2\text{Si})_2\text{C}(\text{H})\text{Cl}^{[49]}$ und $(\text{PhMe}_2\text{Si})_2\text{C}(\text{H})\text{Cl}^{[50]}$ – mit *n*-Pentan erfolgt.

Das Produkt dieser Umsetzung wird als viskose farblose Flüssigkeit erhalten, deren Siedebereich im Hochvakuum zwischen 122 und 130°C liegt. Die Charakterisierung erfolgte über ^1H und ^{13}C -NMR-spektroskopische Methoden.

Das ^1H -NMR-Spektrum weist für die beiden Si-Methylgruppen aufgrund der Diastereotropie zwei Signale auf.

4.1.2.2 Darstellung von Bis(*tert*-butyldimethylsilyl)methyldichlorphosphan

Die Umsetzung des im vorherigen Reaktionschritt erhaltenen Produkts erfolgt wiederum in einer Grignard-Reaktion nach dem zuvor diskutierten Mechanismus.

Im ^1H -NMR-Spektrum erscheinen die Si-Methylgruppen wiederum mit zwei Signalen. Von besonderem Interesse ist in diesem Zusammenhang das Signal des Methylprotons. Es wird als Dublett mit einer chemischen Verschiebung von 1.29 ppm und einer $^2J_{(\text{HP})}$ -Kopplung von 7.95 Hz beobachtet.

Das ^{31}P -NMR-Experiment an dem erhaltenen Produkt weist 3 Signale auf. Der Zielverbindung zu zuordnen ist das Signal mit der chemischen Verschiebung von 226.2 ppm. Die $^2J_{(\text{HP})}$ -Kopplung von 7.95 Hz, die im ^1H -NMR-Spektrum in Erscheinung tritt, wird im ^{31}P -NMR-Spektrum nicht aufgelöst, da das Signale eine Halbwertsbreite 17.1 Hz aufweist. Dieses Signalverbreitung ist für Dichlorphosphate durchaus typisch.

Das Signal bei 229.7 ppm stammt vermutlich von dem bromierten Analogon der Zielverbindung. Die Entstehung der bromierten Spezies bei Verwendung von 1,1-Dibromethan als Radikalstarter für die Grignard-Reaktion ist ein bekannter Effekt. In diesem Fall war der Einsatz aufgrund der sterischen Abschirmung des Startmaterials jedoch unvermeidlich.

Die Resonanz bei 219.6 ppm ist überschüssigem Phosphortrichlorid zu zuordnen, dessen letzte Reste im Hochvakuum durch Erhitzen entfernt werden.

4.1.2.3 Versuche zur Deprotonierung von Bis(*tert*-butyldimethylsilyl)methyldichlorphosphan

Es wurden mehrere Versuche zur Deprotonierung des Rohproduktes aus der Grignard-Umsetzung unternommen. Allerdings führte weder die Variation der Deprotonierungsreagenzien (Triethylamin bzw. Diazabicyclooctan) noch die Änderung des Temperaturbereiches (0°C bis 30°C) zum

gewünschten Erfolg.

4.1.3 Halogensubstituierte Phosphaalkene

4.1.3.1 P-Fluor-bis(methyldiphenylsilyl)methylenphosphan

P-Fluor-bis(methyldiphenylsilyl)methylenphosphan war im Rahmen dieser Arbeit weder durch die Umsetzung mit AgBF_4 noch aus der Reaktion mit AgF erhältlich.

Die ^{31}P -NMR-spektroskopische Kontrollmessung der Umsetzung mit AgF zeigte auch im Laufe von 3 Wochen lediglich die Bildung von Di[bis(dimethylphenylsilyl)methylenphosphanyl]oxids neben der gleichen Menge an unverbrauchtem Edukt an. Desweiteren wurden Signale im Bereich von 50 – 0 ppm beobachtet, was einer oxidativen Zersetzung der Ausgangsverbindung entspricht.

Die Umsetzung mit AgBF_4 führte zum sofortigen oxidativen Untergang des Edukts.

4.1.3.2 *P*-Brom/Iod-bis(dimethylphenylsilyl)methylenphosphan

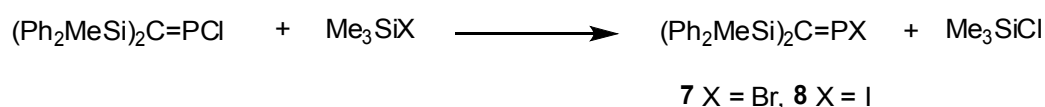


Abbildung 4.1.3.2.1: Syntheseroute der halogensubstituierten Phosphaalkene

Als einfachste Syntheseroute für das Brom- bzw. Iodphosphaalken hat sich in der Arbeit von D. BUGNARIU die Umsetzung des Phosphaalkenes mit den gewünschten Chlorsilanen herauskristallisiert^[49].

Die Umsetzungen der Ausgangsverbindung mit Trimethylbromsilan bzw. Trimethyliodsilan verliefen in glatter Reaktion quantitativ. Im Unterschied zu den bisher bekannten *P*-Chlorphosphaalkenen $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}=\text{PCl}$ ^[47], $(i\text{PrMe}_2\text{Si})_2\text{C}=\text{PCl}$ ^[49] und $(\text{PhMe}_2\text{Si})_2\text{C}=\text{PCl}$ ^[50] war es für die Vollständigkeit der Reaktion allerdings erforderlich kurzfristig die Reaktionstemperatur zu erhöhen.

Wie aus Tabelle 4.1.3.2.1 zu ersehen ist, liegt zunächst eine Korrelation zwischen der Elektronegativität des Halogenatoms am Phosphor, den chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten nahe. In der Elektronegativitätsskala nach Pauling ist Fluor als elektronegativstes Element gesetzt worden. In der Reihe der Halogene nimmt die Elektronegativität in der Reihe $F > Cl > Br > I$ ab. Mit der Abnahme der Elektronegativität nimmt der ionische Charakter der Halogen-Phosphor-Bindung ab und bewirkt durch die stärker werdende Abschirmung der Kerne eine Verschiebung der NMR-Resonanzen ins tiefere Feld. Für das System $(CF_3)_2P-X$ ($X = I, Br, Cl, F$) wird eine zunehmende Entschirmung der ^{31}P -Kerne in der Reihe $I > Br > Cl > F$ beobachtet, für die sich dieser Effekt erklären lässt, weil die Bindungswinkel am Phosphoratom als näherungsweise konstant angenommen wurden.^[126]

Tabelle 4.1.3.2.1: NMR-Daten der Halogen-Phosphaalkene

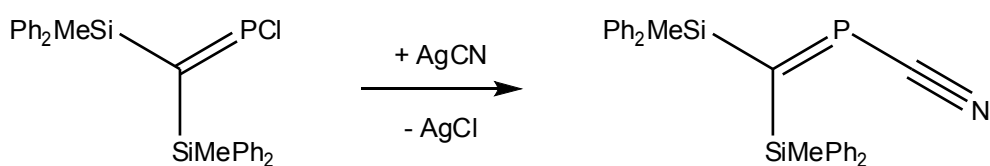
$(Ph_2MeSi)_2C=P-X$	$^{31}P \delta$ [ppm]	$^{13}C \delta$ [ppm] / $^1J_{(CP)}$ [Hz] $\underline{C}=P-X$
$X = Cl$	359.3	188.98 / 96.87
$X = Br$	367.0	193.17 / 99.81
$X = I$	387.0	200.01 / 102.78

Wie R. BÎRZOI in ihrer Dissertation jedoch bemerkte fallen die Elektronegativitätsunterschiede zwischen den Halogenen von Chlor über Brom nach Iod viel zu gering aus, um die erhebliche Tieffeldverschiebung allein hierauf zurückführen zu können^[87]. Die tatsächlichen Verhältnisse sind vermutlich recht komplex. Offensichtlich findet mit der Zunahme der molekularen Masse eine zunehmende Entschirmung des Phosphor-Atoms statt, die sich im ^{31}P -NMR-Experiment in einer Tieffeldverschiebung bemerkbar macht. Gleichung 3.2.1.3 gibt Aufschluss über die Zusammensetzung der Abschirmungskonstante σ . Für das hier betrachtete System der Halogenphosphaalkene ist σ^{para} größer als σ^{dia} . Die Entschirmung hängt also unter anderem von $1/\Delta E$ ab. Darüber hinaus spielen bei der Betrachtung der Entschirmungseffekte nach Gleichung 3.2.1.3 Anisotropieeffekte der $P=C$ -Doppelbindung und Schweratomeffekte eine Rolle. Zusammenfassend lässt sich also feststellen, dass der genaue Einfluss des Halogenatoms auf die ^{31}P -NMR-Experiment zum jetzigen Zeitpunkt noch nicht in allen Facetten verstanden ist.

Der Gang der Kopplungskonstanten lässt sich durch die Zunahme des σ -Charakters der $P-C$ -Bindungseinheit erklären: die Spin-Spin-Interaktion wird durch die Betonung des s-Anteils besser, so dass die $^1J_{(CP)}$ -Kopplungskonstanten in der Reihe $Cl < Br < I$ zunehmen^[127].

Der Methylen-Kohlenstoff erfährt von Iod- zu Chlorphosphaalken eine Hochfeldverschiebung. Dies entspricht dem Verhalten von der $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}=\text{P-X}$ - und $(^i\text{PrMe}_2\text{Si})_2\text{C}=\text{P-X}$ -Derivate und ist dem zunehmenden +M-Effekt geschuldet, der beim Wechsel des Halogens von Iod über Brom zu Chlor auftritt^[127].

4.1.3.3 *P*-Cyano-bis(dimethylphenylsilyl)methylenphosphan



Die Substitution des Chloratoms in *P*-Chlorphosphaalkenen durch die Cyano-Gruppe ist eine seit langem bekannte Reaktion. Erstmals wurde sie von ROMANENKO et al. an der Stammverbindung $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}=\text{PCl}$ in den späten 1980er Jahren durchgeführt^[128]. Üblicherweise wird für die Durchführung dieser Reaktion die Ausgangsverbindung entweder mit AgCN oder Me_3SiCN umgesetzt. *P*-Cyano-bis(trimethylsilyl)methylenphosphan wurde von Romanenko als extrem empfindliches und nur in Lösung stabiles Produkt NMR-spektroskopisch nachgewiesen.

Der Versuch der Isolierung führt offenbar zur Dimerisierung und weiteren Folgereaktionen. Die Erklärung für die Instabilität von *P*-Cyano-bis(trimethylsilyl)methylenphosphan ist in der Reaktivität der CN-Gruppe gegenüber der $\text{P}=\text{C}$ -Doppelbindung zu suchen. Diese weist π -Akzeptor-Eigenschaften auf. Dadurch wird die $\text{P}=\text{C}$ -Doppelbindung destabilisiert und geht die in Abbildung 4.1.3.3.1 beschriebene Dimerisierungsreaktion ein.

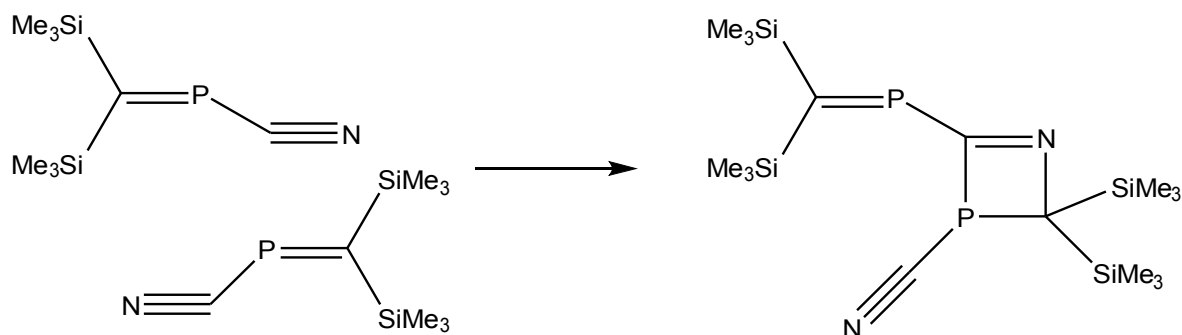


Abbildung 4.1.3.3.1: Von D. Bugnariu vorgeschlagene Dimerisierung von *P*-Cyano-bis(trimethylsilyl)methylenphosphan

D. BUGNARIU berichtet in ihrer Dissertation von der ^{31}P -NMR-spektroskopischen Verfolgung der Reaktion zwischen AgCN und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}=\text{PCL}$. Gleich nach Reaktionsstart werden 3 Signale beobachtet: -62.7 ppm, 153.5 ppm und 241.4 ppm. Die Intensität dieser Signale liegt bei 0.5 : 0.6 : 12. Das Signal mit der chemischen Verschiebung von 241.4 ppm ist der monomeren Zielverbindung zuzuordnen^[49].

Allerdings verschwindet dieses Signal nach einer Stunde vollständig. Stattdessen wird eine Vielzahl von Signalen im Bereich von 53 bis -62 ppm beobachtet. Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang die Ausbildung zweier Dubletts mit den chemischen Verschiebungen von 451.5 ppm und - 1.42 ppm mit einer Kopplungskonstante $^2J_{(\text{PP})} = 87.5 \text{ Hz}$. Die im ^{31}P -NMR-Experiment beobachteten Verschiebungen sind mit dem in Abbildung 4.1.3.3.1 postulierten Dimerisierungsprodukt kongruent^[49].

Durch die Einführung der sterisch anspruchsvolleren $^i\text{PrMe}_2\text{Si}$ -Gruppen in das $\text{P}=\text{C}$ -Doppelbindungssystem gelang es D. BUGNARIU und R. BÎRZOI *P*-Cyano-bis(dimethylisopropylsilyl)methylenphosphan als destillierbare Flüssigkeit zu erhalten und vollständig zu charakterisieren.

In einer Kooperation mit Dipl. Chem. A. RIECKE wurde versucht, *P*-Cyano-bis(dimethylphenylsilyl)methylenphosphan aus der Umsetzung von *P*-Chlorbis(dimethylphenylsilyl)-methylenphosphan mit AgCN zu erhalten. Es wird 24 Stunden nach Reaktionsstart eine ^{31}P -NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle durchgeführt. Dabei beobachtet man neben dem Signal des Edukts ($\delta = 359.56 \text{ ppm}$) eine weit ins hohe Feld verschobene Resonanz mit folgenden Daten: $\delta = 262.12 \text{ ppm}$ ($^2J_{(\text{PSi})} = 45.76 \text{ Hz}$, rel. I = 1.4). Da bereits aus anderen Referenzversuchen bekannt ist, dass die ^{31}P -NMR-Signale mit der Einführung der Methylphenylsilyl-Gruppen eine starke

Tieffeld-Shift erfahren, ist die beobachtete Verschiebung mit einiger Wahrscheinlichkeit der Zielverbindung zuzuordnen. Eine Anreicherung dieser Verbindung gelang weder im Ultraschallbad noch durch Erwärmen. Der Aktivierungsversuch im Ultraschallbad führte zur oxidativen Zersetzung sowohl der Ziel- als auch der Ausgangsverbindung.

4.1.4 Verbrückte Phosphaalkene

Das erste in der Literatur beschriebene Heteroatom-verbrückte Bisphosphaalken mit π -Donor-Eigenschaften, dessen freies Elektronenpaar elektronische Kommunikation der beiden π -Systeme gestattet, ist das 2,3,4-Triphosphapentadienid-Anion aus dem Arbeitskreis NIECKE^[114].

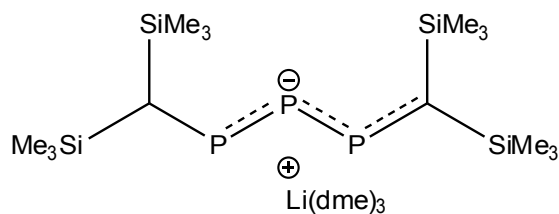


Abbildung 4.1.4.1: 2,3,4-Triphosphapentadienid-Anion nach NIECKE

Isoelektronisch zu dieser Verbindung, aber nicht mehr von ionischem Charakter sind die chalcogenverbrückten Bisphosphaalkene, die erstmalig im Arbeitskreis DU MONT synthetisiert wurden^[86,122].

Für die Darstellung der Schwefel-verbrückten Verbindung wurde kommerziell erhältliches Bis(trimethylsilyl)sulfid verwendet. Für die Synthese der Selen- bzw. Tellur-verbrückten Derivate fanden Bis(dimethylisopropylsilyl)selenid respektive -tellurid – beide aus der Superhydrid-Methode hergestellt – Verwendung^[86,122].

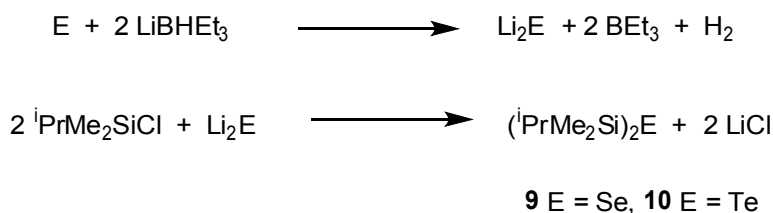


Abbildung 4.1.4.2: Syntheseroute für die bisilylierten Selenide bzw. Telluride

Zu Beginn dieser Arbeit war kein reinisoliertes Bis(phoshaalken)oxid bekannt. Die Darstellung der Sauerstoff-verbrückten Spezies ist auf dem Wege der Umsetzung eines Dialkyldisiloxan mit der stöchiometrischen Menge Chlorphosphaalkens aufgrund der großen Stabilität der Si-O-Bindung thermodynamisch nicht möglich.

4.1.4.1 Di[bis(methyldiphenylsilyl)methylenphosphanyl]oxid

4.1.4.1.1 Überblick

Die Sauerstoffverbrückung von Phosphoratomen („POP“) ist ein in der Phosphorchemie sehr verbreitetes Strukturelement. Am häufigsten werden sowohl in natürlich vorkommenden als auch im anthropogenen Phosphorquellen $\text{P}^{\text{V}}\text{OP}^{\text{V}}$ -Systeme mit vierfach koordiniertem Phosphor angetroffen. Bei diesen Verbindungen handelt es sich typischer Weise um Oligo- und Polysulfate. Höhere Koordinationszahlen – wie beispielsweise $\text{P}^{\text{V}}\text{OP}^{\text{V}}$ mit fünffach koordiniertem Phosphor im Falle von P_4O_{18} ^[92] – oder kleinere Koordinationszahlen – wie $\text{P}^{\text{III}}\text{OP}^{\text{III}}$ für P_4O_6 ^[93,94] – sind zwar bekannt, wurden jedoch in sehr viel geringerem Ausmaß untersucht.

Gänzlich unbekannt in den verschiedenen POP-Systemen war bislang zweifach koordinierter Phosphor^[20,89]. Bis dato ist in der Literatur nur ein einziges bisalkylidiertes POP beschrieben. Es handelt sich hierbei um den Di(phosphanyl)etherliganden $^t\text{Bu}(\text{H})\text{-CPOPC}(\text{H})^t\text{Bu}$ eines vierkernigen Mangan-Carbonyl-Komplexes. Diese Verbindung wurde bei der Reaktion der Methylcyclopentadienid-Magnesium-Carbonyl-Vorstufe mit $^t\text{BuCP}$ offenbar bei Anwesenheit geringer Mengen an Feuchtigkeit beobachtet^[95]. Diese Reaktion stellt formal die Addition zweier OH-Gruppen an jeweils eine PC-Dreifachbindung. In metallfreien Systemen konnte diese Reaktion nicht reproduziert werden^[20,89].

Die schwereren Homologen der zweifach ungesättigten POP-Systeme $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}=\text{P}]_2\text{S}$ und $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}=\text{P}]_2\text{Se}$ erwiesen sich in Arbeit von T. GUST^[123, 96] als stabile Verbindungen. Es wurden mehrere Reaktion durchgeführt. Die Umsetzung mit $\text{Mo}(\text{CO})_4$ führte zu vierringen Chelat-Komplexen mit exocyclischen $\text{P}=\text{C}$ -Doppelbindungen. Doppelte $[2+4]$ Cycloadditionen mit zwei Äquivalenten Cyclopentadien oder Tetrachloro-o-benzochinon wurden ebenso durchgeführt wie Reaktionen mit elementarem Schwefel und Selen. Letztere führten zu unerwarteten Ergebnissen, die erheblich vom reaktiven Verhalten der monofunktionalen Phosphaalkene abweichen^[20,89]. Es werden nämlich aus der Selenreaktion P_2Se_5 -artige heteronorborenartige Strukturen erhalten^[97]. In guter Übereinstimmung mit Elektronendichte-Berechnungen lassen diese experimentellen Befunde ein gewisses Maß an π -Kommunikation der beiden Phosphaalken-Einheiten über das freie Elektronenpaar des Chalkogens vermuten^[91].

Dieser Effekt war bereits für das 2,3,4-Tri-phosphapentadienid-Anion aus dem Arbeitskreis NIECKE^[114] bekannt. Das Arsen-Analogon $\{[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}=\text{P}]_2\text{As}\}^-$ ^[98] dieser Verbindung war ebenfalls charakterisiert. Nicht bekannt hingegen waren sowohl die stickstoffverbrückte Spezies $\{[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}=\text{P}]_2\text{N}\}^-$ und das isoelektronische $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}=\text{P}]_2\text{O}$.

Ein bei Reaktionen mit *P*-Halogenphosphaalkenen $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}=\text{P}-\text{X}$ häufig beobachtetes Nebenprodukt erscheint im ^{31}P -NMR-Experiment bei etwa 352 ppm. Es wird der sauerstoffverbrückten Spezies $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}=\text{P}]_2\text{O}$ als mögliches Hydrolyseprodukt zugeordnet (POP). Da in letzten Jahren im Arbeitskreis DU MONT die Synthese von „zweifach ungesättigten PNP-Liganden“ $(\text{RMe}_2\text{Si})_2\text{C}=\text{P}-\text{N}(\text{R}')-\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_2\text{R})_2$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}, ^i\text{Pr}$; $\text{R}' = ^t\text{Bu}, \text{SiMe}_3$)^[99,1] Gegenstand des Forschungsinteresses wurden, und da diese Verbindungen im ^{31}P -NMR-Spektrum Resonanzen zwischen 370 und 350 ppm erzeugen, wurde es notwendig das bisher nur unzulänglich untersuchte ungesättigte POP-System so genau wie möglich zu charakterisieren. Damit soll die ^{31}P -NMR-spektroskopische Unterscheidung zwischen den 2,4-Diphospha-3-oxa-pentadien (POP) als Hydrolyseprodukten und den gewünschten 2,4-Diphospha-3-aza-pentadien (PNP) ermöglicht werden^[91].

4.1.4.1.2 Synthese von Di[bis(methyldiphenylsilyl)methylenphosphanyl]oxid

Für die gezielte Synthese von POP stehen prinzipiell mehrere Möglichkeiten zur Verfügung.

Die erste Methode nutzt den hydrolytischen Reaktionsweg und ist für die Derivate $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}=\text{P}]_2\text{O}$ ^[90] von T. GUST, $[(^i\text{PrMe}_2\text{Si})_2\text{C}=\text{P}]_2\text{O}$ ^[49] von D. BUGNARIU und $[(\text{PhMe}_2\text{Si})_2\text{C}=\text{P}]_2\text{O}$ ^[91] von A. RIECKE getestet worden.

Ein Problem bei diesem Reaktionstyp stellt die Entstehung von HCl dar, das unter Addition an die P=C-Doppelbindung reagiert. Dieser Effekt soll vermieden werden, indem zu einer Lösung des entsprechenden Phosphaalkens in THF ein Überschuss von Triethylamin gegeben wird, bevor in THF gelöstes $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ bei 0°C zugefügt wird. Die Entfernung aller flüchtigen Bestandteile und Waschen mit *n*-Pentan führte in allen Fällen zu einem bräunlichen Öl. Die ^{31}P -NMR-spektroskopische Kontrollmessung zeigt in allen Fällen die Bildung der gewünschten POP-Derivate an, die jedoch bei der Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}=\text{PCl}$ und $(^i\text{PrMe}_2\text{Si})_2\text{C}=\text{PCl}$ mit etwa 10-15% der jeweiligen Phosphinsäuren verunreinigt waren (Abbildung 4.1.4.2.1).

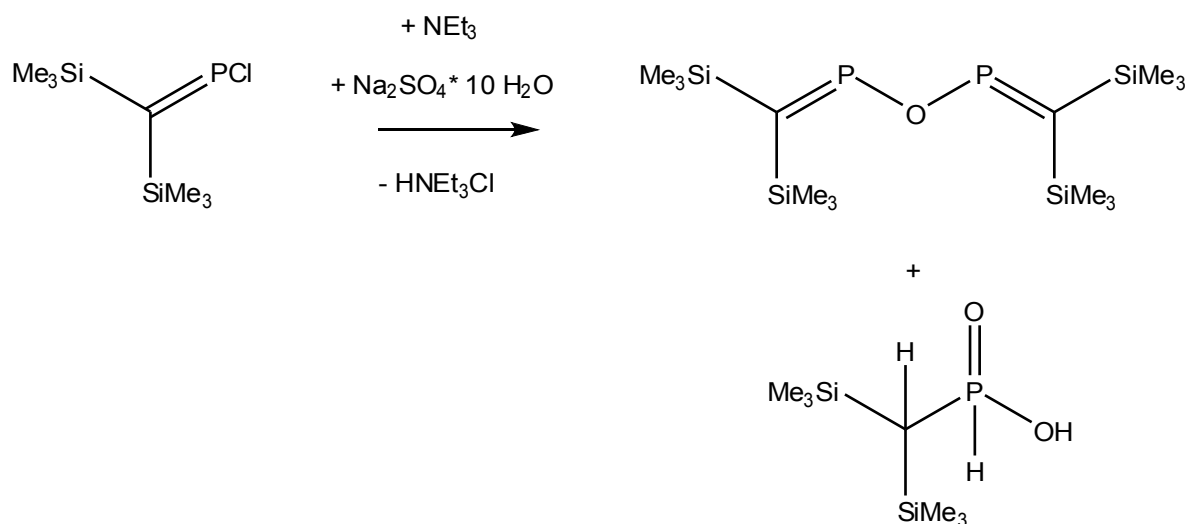


Abbildung 4.1.4.1.1: Hydrolytischer Reaktionsweg für POP am Beispiel von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}=\text{PCl}$

Die Hydrolyse von $(\text{PhMe}_2\text{Si})_2\text{C}=\text{PCl}$ verläuft weniger selektiv. 5 Tage nach Reaktionsstart bei Raumtemperatur wird nur ein geringfügiger Umsatz der Ausgangsverbindung zu POP beobachtet. Durch Heraufsetzen der Reaktionstemperatur wird keine Anreicherung des gewünschten Produktes erzielt, sondern lediglich die Zunahme von Signalen im Bereich vierfach koordinierten Phosphors unter Verbrauch des Edukts^[91].

Die hydrolytische Zersetzung der Phosphaalkene war Gegenstand von B3LYP/6-31+G-Dichte/Funktionsberechnungen. Alle Berechnungen wurden an der Modellverbindung $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{C}=\text{PCl}$ durchgeführt. Die Hydrolyse begann üblicherweise mit der Substitution des Halogenatoms durch eine OH-Gruppe. Deswegen erschien es sinnvoll, die Bildung von

Disilylmethylenphosphinsäure als ersten Schritt der Reaktionskette anzunehmen. Die Aktivierungsenergie, die aufgebracht werden muß, um die eben angeführte Substitution mittels eines einzelnen Wassermoleküls zu erreichen, stellt sich als recht groß heraus (Abbildung 4.1.4.1.2).

Aus der Struktur des Übergangszustandes ist klar zu entnehmen, dass die unmittelbare Übertragung eines Protons vom Sauerstoff- auf ein Chloratom energetisch ungünstig ist, weil dieser Reaktionsschritt die Bildung eines gespannten 4-Rings erfordert. Die Hydrolyse verläuft bekanntermaßen sehr viel leichter, wenn statt einem drei oder vier Wassermoleküle an der Reaktion teilnehmen. Denn in diesem Falle wird die Übertragung des Wasserstoff über ein Netzwerk von über Wasserstoffbrücken gebundenen Spezies vermittelt^[101]. Dieser Reaktionsschritt verläuft endotherm und die Anwesenheit einer Base, die dann mit HCl reagiert, ermöglicht die Bildung des Produktes.

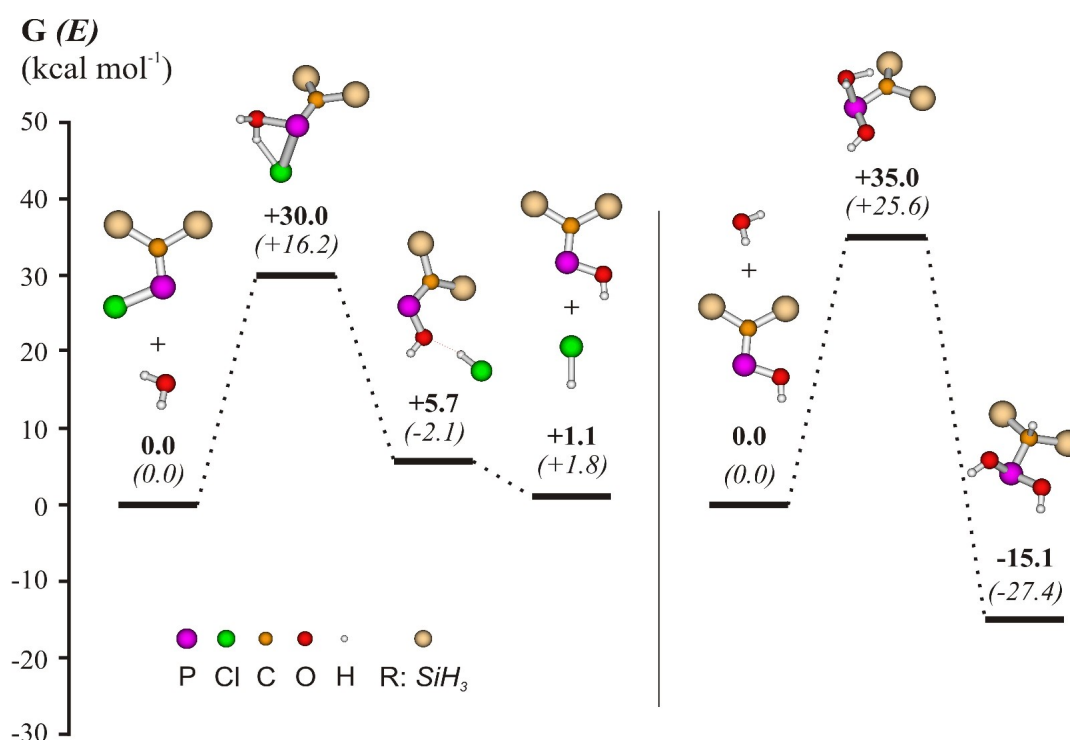


Abbildung 4.1.4.1.2: B3LYP/6-31+G*-Energie(E , kcal/mol, kursiv) und freie Gibbs Energie (E , kcal/mol, fett) der Hydrolyseprodukte von $(H_3Si)_2C=PCl$ entlang der Reaktionskoordinate.

links: Bildung von $(H_3Si)_2C=POH$; rechts: Bildung von $(H_3Si)_2CH-P(OH)_2$

Die Addition eines zweiten Wassermoleküls an die C=P-Doppelbindung der Modellverbindung mündet in der Bildung der tautomeren Verbindung $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{CH-P}(\text{OH})_2$. Diese Reaktion verläuft exotherm. Mit 26 kcal/mol stellt sich die Aktivierungsenergie größer dar, als die des ersten Schritts (16 kcal/mol). Die experimentellen Befunde zeigen, dass $(\text{RMe}_2\text{Si})_2\text{CH-P=O(H)OH}$ stets in kleinen Mengen neben POP gebildet wird. Dieser Umstand befindet sich in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Berechnungen.

Eine weitere Syntheseroute für die Di(phosphanylvinyl)ether verläuft über die Umsetzung des gewünschten Chlorphosphaalkens mit einem Stannoxan. Wie T. GUST^[90] fand, lässt sich $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C=P}]_2\text{O}$ aus der Reaktion mit von *P*-Chlor-bis(trimethylsilyl)methylenphosphan mit Hexamethyldistannoxan nicht rein isolieren. Bei der ^{31}P -NMR-spektroskopischen Kontrolle der Umsetzung finden sich Hinweise auf die Bildung von P-Sn-, P-O-Sn- und P-C-Sn-Verbindungen. Neben der Zielverbindung wird $n\text{Bu}_3\text{SnCl}$ gebildet. Eine destillative Aufreinigung gelingt nicht^[90].

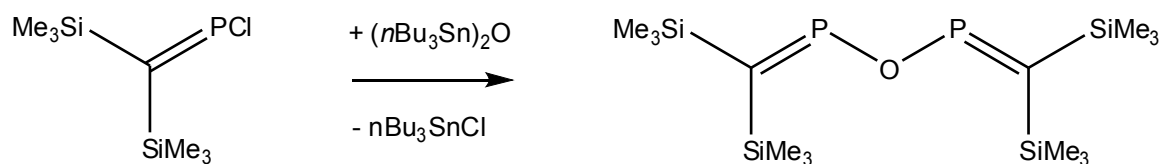


Abbildung 4.1.4.1.3: Synthese von $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C=P}]_2\text{O}$ mit Hexa-*n*-butylstannoxan^[90]

Nachdem die analoge Umsetzung mit *P*-Chlor-bis(dimethylisopropylsilyl)methylenphosphan nicht quantitativ verläuft, wurde im Rahmen dieser Arbeit darauf verzichtet, diese Methode zu verfolgen. In den Arbeiten von R. BIRZOI^[87] und A. RIECKE^[102] hat sich Umsetzung mit Silberoxid als selektive Synthesemethode herauskristallisiert.

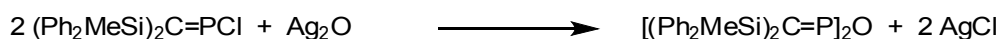


Abbildung 4.1.4.1.4: Synthese von Di[bis(methyldiphenylsilyl)methylenphosphanyl]oxid

Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt im Laufe mehrerer Wochen eine vollständige Umsetzung des Chlorphosphaalkens zu Di[bis(methyldiphenylsilyl)methylenphosphanyl]oxid an. Die

Zielverbindung weist im ^{31}P -NMR-Spektrum ein Resonanzsignal von 366.6 ppm und einer $^2J_{(\text{SiP})}$ -Kopplung von 26.2 Hz auf. Die Reaktionsdauer variiert bei verschiedenen Ansätzen von 5 Tagen bis zu mehreren Monaten, was vermutlich auf die wechselnde Qualität des kommerziell erworbenen Silberoxids zurückzuführen ist.

Einengen der Reaktionslösung führt zum Auftreten eines Signals bei 25.3 ppm, welches der in Abbildung 4.1.4.1.5 dargestellten Phosphinsäure zugeordnet wird.

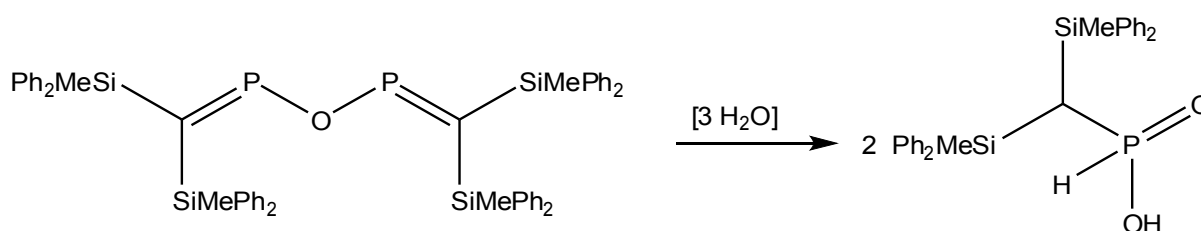


Abbildung 4.1.4.1.5: Mutmaßlicher Zerfall von Di[bis(methyldiphenylsilyl)methylenphosphanyl]oxid

Eine Isolierung in Reinsubstanz gelang nicht.

4.1.4.2 Di[bis(methyldiphenylsilyl)methylenphosphanyl]sulfid

P-Chlor-bis(methyldiphenylsilyl)methylenphosphan wird mit Bis(trimethylsilyl)sulfid im exakten stöchiometrischen Verhältnis 2:1 in Toluol umgesetzt. Die Zielverbindung bildet sich selektiv unter Eliminierung von Trimethylchlorsilan und wird nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum als gelbes Öl erhalten.



Abbildung 4.1.4.2.1: Synthese von Di[bis[methyldiphenylsilyl)methylenphosphanyl]sulfid

Im ^{31}P -NMR-Spektrum wird ein Singulett mit Silicium-Satelliten mit einer chemischen Verschiebung von 383.7 ppm beobachtet. Prinzipiell betrachtet werden zwei P-Si-Kopplungen

erwartet: die beobachtete ${}^2J_{(\text{PSi})}$ -Kopplung und eine ${}^4J_{(\text{PSi})}$ -Kopplung, die jedoch offensichtlich zu klein ausfällt, als dass sie im ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Experiment aufgelöst werden konnte. Genau genommen handelt es sich bei dem Satellitenspektrum um den AA' Teil eines AA'X-Systems. Die Auswertung nach erster Ordnung ergibt die Größe der ${}^2J_{(\text{PSi})}$ -Kopplung zu 22.3 Hz.

4.1.4.3 Di[bis(methyldiphenylsilyl)methylenphosphanyl]selenid/ -tellurid

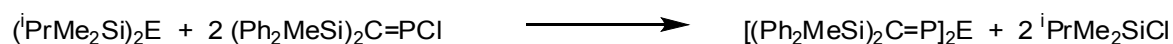


Abbildung 4.1.4.3.1: Synthese von Di[bis(methyldiphenylsilyl)methylenphosphanyl]selenid und -tellurid

Aus Lithiierung von elementarem Selen bzw. Tellur und nachfolgender Umsetzung mit Chlorisopropyldimethylsilan werden Bis(dimethylisopropylsilyl)selenid und -tellurid erhalten.

Im ${}^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum von Bis(dimethylisopropylsilyl)selenid wird eine ${}^2J_{(\text{Si,Se})}$ -Kopplungskonstante von 114.8 Hz bei 18.7 ppm beobachtet. Das ${}^{77}\text{Se}$ -Signal bei -419.1 ppm erscheint mit einer Kopplungskonstante von 114.8 ppm zu den beiden Silicium-Atomen. Im ${}^{125}\text{Te}$ -NMR-Spektrum zeigt eine ${}^2J_{(\text{Te,Si})}$ -Kopplungskonstante von 295 Hz bei -1004.8 ppm. Diese Werte stimmen mit denen von J. MAHNKE überein^[86,122].

Die Reaktion von *P*-Chlor-bis(methyldiphenylsilyl)methylenphosphan mit Bis(dimethylisopropylsilyl)selenid verläuft innerhalb einer Woche vollständig. Die ${}^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopische Untersuchung zeigt eine selektive Umsetzung an. Di[bis(methyldiphenylsilyl)methylenphosphanyl]selenid weist eine chemische Verschiebung von 414.0 ppm mit einer ${}^1J_{(\text{P,Se})}$ von 294.3 Hz und eine ${}^2J_{(\text{P,Si})}$ Kopplung von 21.5 Hz auf.

Das Produkt wird als rotes Öl erhalten.

Die Reaktion von Bis(dimethylisopropylsilyl)tellurid mit *P*-Chlor-bis(methyldiphenylsilyl)/

methylenphosphan wurde ^{31}P -NMR-spektroskopisch verfolgt. Bei Raumtemperatur wurde keine Umsetzungen beobachtet. Gelindes Erwärmen führte zur Abscheidung von elementarem Tellur und oxidativem Zerfall von *P*-Chlor-bis(methyldiphenylsilyl)methylenphosphan. Das ^{31}P -NMR-Spektrum weist neben zahlreichen Signalen im Bereich von 0 bis 50 ppm sowie eine sehr kleine Resonanz von 455 ppm mit einer $^1J_{(\text{P,Te})}$ Kopplung von 613 Hz und einer $^2J_{(\text{P,Si})}$ -Kopplung von 21.6 Hz auf. Dieses Signal wird der Zielverbindung zugeordnet.

Beim tabellarischen Vergleich (Tabelle 4.1.4.3.1) der ^{31}P -NMR-Verschiebungen zeigt sich der auch für die schon bekannten Bisphosphaalkene beobachtete Tieffeldshift mit abnehmender Elektronegativität des Chalkogens.

Tabelle 4.1.4.3.1: ^{31}P -NMR Daten der chalkogenverbrückten Phosphaalkene

$[(\text{Ph}_2\text{MeSi})\text{C}=\text{P}]_2\text{E}$	^{31}P -NMR [ppm]
E = O	366
E = S	383
E = Se	413
E = Te	455

4.1.4.4 Orientierende Experimente zu Thiophosphaalkenen

4.1.4.4.1 Überblick

Die Synthese der ersten Thiophosphaalkene gelang R. APPEL und U. KÜNDGEN^[104]. Die Synthese verlief als baseninduzierte Kopplungsreaktion eines Chlorphosphaalkens mit einem Thiol.

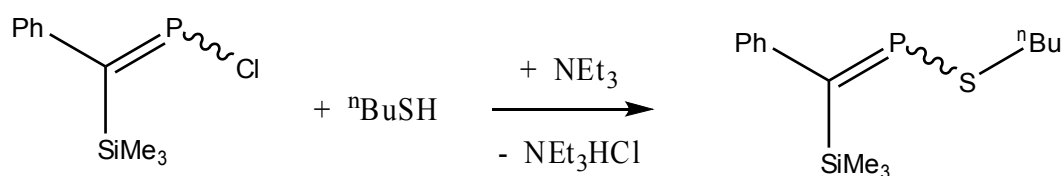


Abbildung 4.1.4.4.1: Erstes Thiophosphaalken nach Appel^[104]

Bei diesem Thiophosphaalken handelt es sich noch um eine Flüssigkeit, wohingegen die auf dem gleichen Syntheseweg hergestellte Verbindung von GUDAT, NIECKE und SACHS^[51] als Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 33°C vorliegt.

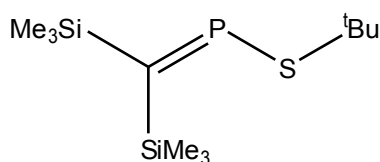


Abbildung 4.1.4.4.2: Thio-phosphaalken nach Niecke^[51]

Die analogen Selenophosphaalkene sind nicht bekannt. Erst Mitte der 1990er Jahre tauchten die ersten cyclischen Selenophosphaalkene in der Literatur auf^[106-108]. Die Stabilität dieser Verbindungen ist ihrem aromatischen Anteil geschuldet. Die analogen Schwefelderivate sind ebenfalls beschrieben. Abbildung 4.1.4.4.3 zeigt die allgemeine Struktur dieser Verbindungen.



Abbildung 4.1.4.4.3: „quasi aromatische“ Thio- und Selenophosphaalkene mit cyclischem Grundgerüst

Dass die baseninduzierte HCl-Eliminierung als Nebenreaktion die Addition an die P-C-Doppelbindung begünstigen kann, ist schon seit langem bekannt. Dieser Effekt tritt verstärkt bei der Synthese der P-Alkoxy-methylenphosphanen auf, wenn Substrate verwendet werden, deren sterischer Anspruch gering ist^[104,109].

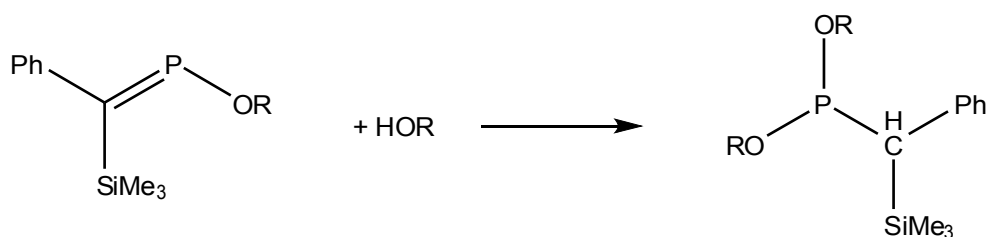


Abbildung 4.1.4.4: Nebenreaktion bei der HCl-Eliminierung von *P*-Alkoxy-methylenphosphanen ($R = \text{Me}, \text{Ph}, {}^i\text{Bu}$)

J. MAHNKE konnte durch die Verwendung der entsprechenden Lithiumselenide und -telluride diese Nebenreaktion umgehen^[86,122]. Dieser Arbeit ist ebenfalls zu entnehmen, dass *P*-Phenylseleno-[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphan einer Dimerisierungsreaktion unterliegt.

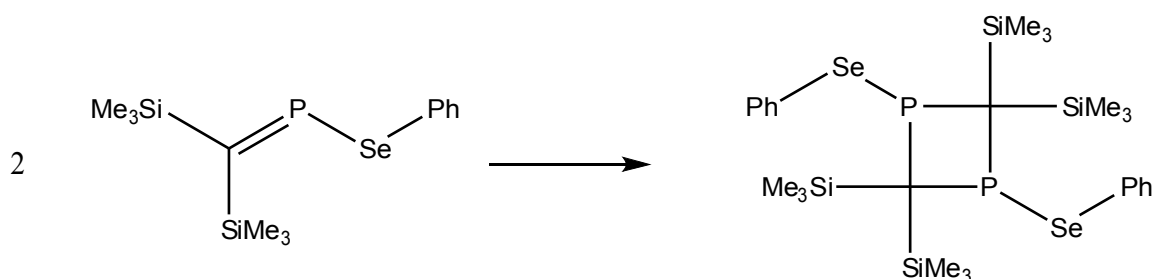


Abbildung 4.1.4.5: Von J. MAHNKE vorgeschlagene Dimerisierung von *P*-Phenylseleno-[bis(trimethylsilyl)methylen]-phosphan^[86,122]

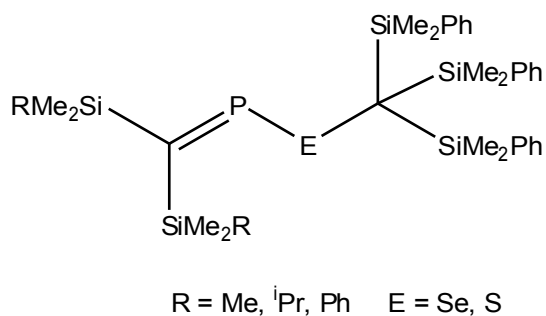


Abbildung 4.1.4.6: Thio- und Selenophosphaalkene

Im Zuge der Arbeit von S. KOLLMANN wurden die ersten Vertreter von Thio- und Selenophosphaalkenen synthetisiert. Abbildung 4.1.4.4.6 zeigt die allgemeine Struktur dieser Verbindungen. Synthetisiert wurden sie über baseninduzierte HCl-Eliminierung aus den entsprechenden Thiolen oder Selenolen und dem gewünschten Chlorphosphaalken. Mit Hilfe der PhMe_2Si -Gruppe konnten Einkristalle erhalten werden^[103].

Die Strukturbestimmung des Thiophosphaalkens zeigt, dass die beiden Siliciumatome der Phosphaalkeneinheiten in der gleichen Ebene liegen wie das C-S-P=C-Rückgrat der Verbindungen. Daher erscheint eine Überlappung des 3p-Elektronenpaares des Schwefels mit den p-Orbitalen der P=C-Doppelbindung durch die Ausbildung einer 3-Zentren- π -Überlappung das stabilisierende Motiv für diese Substanzklasse zu sein^[103].

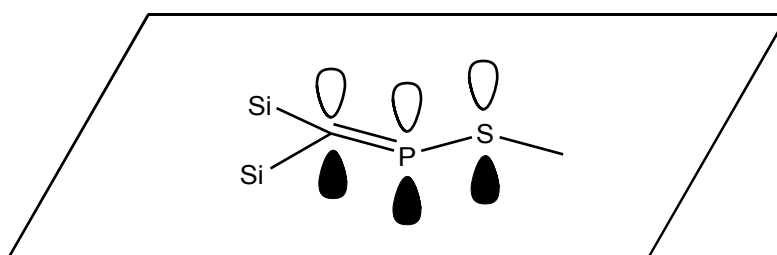


Abbildung 4.1.4.4.7: Planare Anordnung des C-S-P=C-Rückgrats der Thiophosphaalkene nach S. KOLLMANN^[103]

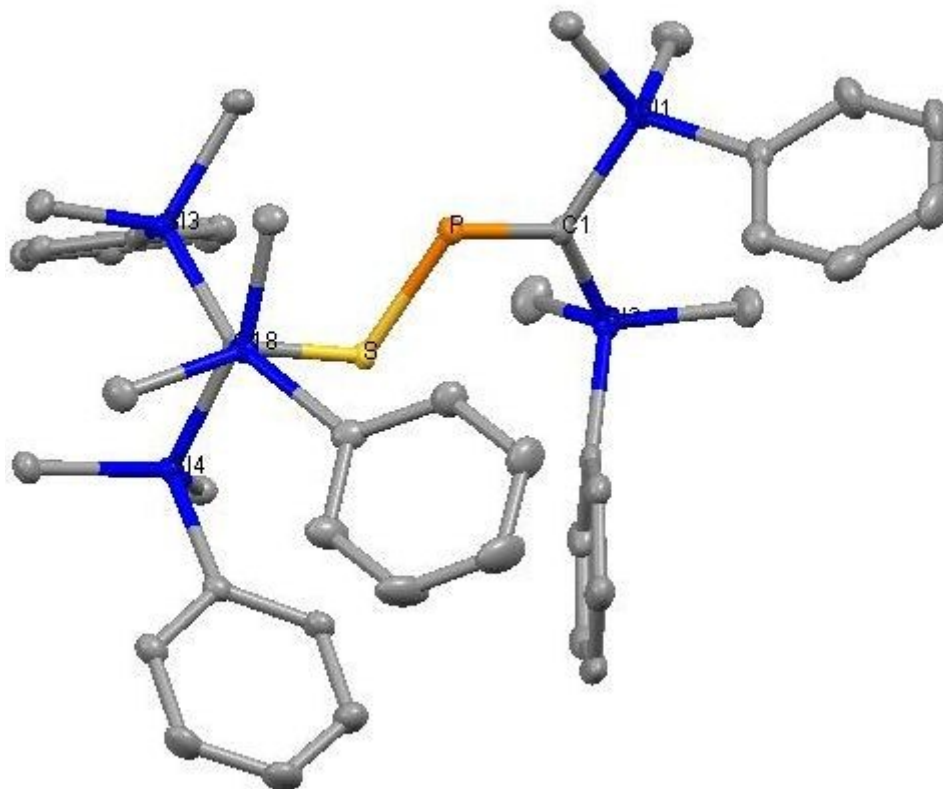


Abbildung 4.1.4.4.8: Thiophosphaalken mit Me_2PhSi -Gruppen nach S. KOLL-MANN^[103]

4.1.4.4.2 Umsetzung von *P*-Chlor-bis(methyldiphenylsilyl)methylenphosphan mit Tris(trimethylsilyl)methylthiol

Die Umsetzung zwischen *P*-Chlor-bis(methyldiphenylsilyl)methylenphosphan mit Tris(trimethylsilyl)methylthiol wird in Anlehnung zu der von S. Kollmann gefunden Darstellungsmethode für Thiophosphaalkene unter Einsatz einer Hilfsbase durchgeführt. Die verwendete Hilfsbase ist Triethylamin.

Wegen der bei der Darstellung von *P*-Alkoxy-methylenphosphanen beobachteten Nebenreaktion – der Insertion der $\text{P}=\text{C}$ -Doppelbindung in die OH-Gruppe des Alkohols^[104,109] – wurde im Falle der Reaktion mit Tris(trimethylsilyl)methylthiol die Reaktion bei -10°C durchgeführt. Die ^{31}P -NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktion weist nach 24 h Reaktionsdauer in wesentlichen 3 Signale auf: $\delta = 416.7 \text{ ppm}$, $\delta = 366.6 \text{ ppm}$, $\delta = 359.3 \text{ ppm}$. Das Verhältnis der Signale beträgt etwa

1: 0.2 : 1.6. Das Verhältnis der Signal-Intensitäten blieb auch in einer weiteren ^{31}P -NMR-spektroskopischen Untersuchung nach 48 Stunden unverändert.

Die Resonanz bei 359.3 ppm gehört zu *P*-Chlor-bis(methyldiphenylsilyl)methylenphosphan, die bei 366.6 ppm zu Di[bis(methyldiphenylsilyl)methylenphosphanyl]oxid, welches aus der Darstellung des *P*-Chlorphosphaalkens stammt und im ^{31}P -NMR-Experiment in Relation zur Ausgangsverbindung mit gleicher Intensität beobachtet wird.

Das Resonanzsignal bei 416.7 ppm wird der Zielverbindung zugeordnet. Das Gleichgewicht der Reaktion liegt unter den gewählten Bedingungen zwar deutlich auf der Seite der Edukte, die Reaktion selbst verläuft jedoch ohne Konkurrenzreaktion und auch ohne oxidative Zersetzung des *P*-Chlorphosphaalkens.

4.1.4.4.3 Umsetzung von *P*-Chlor-bis(methyldiphenylsilyl)methylenphosphan und Tris(dimethylphenylsilyl)methylthiol

Die Umsetzung zwischen *P*-Chlor-bis(methyldiphenylsilyl)methylenphosphan mit Tris(di-methyldiphenylsilyl)methylthiol verläuft nach dem bereits bekannten Prinzip der HCl-Eliminierung mittels einer Hilfsbase. Auch in diesem Fall wird Triethylamin eingesetzt. Die ^{31}P -NMR-spektroskopische Kontrollmessung weist neben Signalen im Bereich von 50 bis 0 ppm – was für einen oxidativen Zerfall der Ausgangsverbindung spricht – im wesentlichen 2 Signale auf: $\delta = 416.0$ ppm und $\delta = 190.7$ ppm. Das Verhältnis der beiden Signale liegt bei 1: 0.7.

Die Struktur der Verbindung mit der chemischen Verschiebung von 190.7 ppm wurde nicht genauer recherchiert. Eine nahe liegende Vermutung ist jedoch, dass sie der Insertion der P=C-Doppelbindung in die SH-Bindung des Thiols entstammt (Abbildung 4.1.4.4.2).

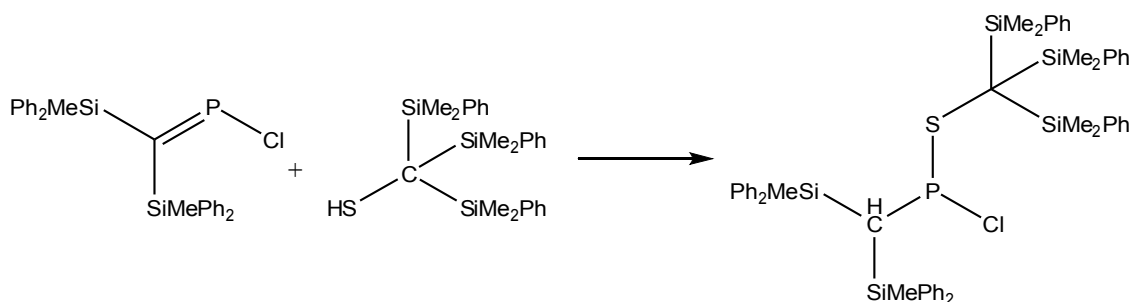


Abbildung 4.1.4.4.9: Mutmaßliche Nebenreaktion bei der Darstellung eines Thiophosphaalkens in Anlehnung an J. MAHNKE

Der tabellarische Vergleich der ^{31}P -NMR-Verschiebungen der von S. KOLLMANN synthetisierten Thiophosphaalkene mit den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Umsetzungen im NMR-Maßstab folgt dem bereits in anderen Derivatisierungsreaktionen an *P*-Chlor-bis(dimethylphenylsilyl)-methylenphosphan beobachteten Trend einer deutlichen Tieffeldverschiebung durch die Einführung der Dimethylphenylsilylgruppe.

Tabelle 4.1.4.4.3.1: Vergleich der ^{31}P -NMR Verschiebungen von Thiophosphaalkenen

Thiophosphaalken	^{31}P 1 {H} δ [ppm]
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}=\text{P}-\text{S}-\text{C}(\text{SiMe}_2\text{Ph})_3$ ^[103]	382.6
$(^i\text{PrMe}_2\text{Si})_2\text{C}=\text{P}-\text{S}-\text{C}(\text{SiMe}_2\text{Ph})_3$ ^[103]	384.8
$(\text{PhMe}_2\text{Si})_2\text{C}=\text{P}-\text{S}-\text{C}(\text{SiMe}_2\text{Ph})_3$ ^[103]	397.5
$(\text{Ph}_2\text{MeSi})_2\text{C}=\text{P}-\text{S}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_3$	416.7
$(\text{Ph}_2\text{MeSi})_2\text{C}=\text{P}-\text{S}-\text{C}(\text{SiMe}_2\text{Ph})_3$	416.0

Die ^{31}P -NMR-Experimente zeigen für die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Thiophosphaalkene die bei anderen Funktionalisierungsreaktionen von *P*-Chlor-bis(methyl-diphenylsilyl)methylenphosphan beobachtete Verschiebung ins tiefe Feld.

4.2 Reaktionen zur PNP-Verküpfung

4.2.1 Überblick

Mehrfach ungesättigte Organophosphorverbindungen finden seit langer Zeit in der Koordinationschemie Verwendung und haben im Laufe der letzten Jahre interessante Anwendung in der industriellen Katalyse erfahren^[20,112,113].

Bekannt sind neben dem in Abbildung 2.3.9 und unter 4.2 bereits erwähnten 2,3,4-Triphosphapentadienid-Anion von NIECKE dessen schwereres Arsen-Analogon^[98] und die chalkogenverbrückten Phosphaalken-Dimere aus dem Arbeitskreis DU MONT $[(RMe_2Si)_2C=P]_2E$ ($R = Me, ^iPr, E = O, S, Se, Te$)^[131,86,123,49,91,97]. Die Synthese der Stickstoff-verbrückten Spezies (2,4-Diphospha-3-azapentadiene = zweifach ungesättigte PNP-Liganden = *N*-Imino-Bisphosphaalkene) erwies sich als sehr viel schwieriger - daher sind auch nur wenige Verbindungen in der Literatur verzeichnet. Wohlbekannt sind hingegen die eng verwandeten 2,4-Diphospha-1,3,5-triazapentadiene $(RN=P)_2NR'$ ^[132] und Iminobisphosphine („klassische PNP-Liganden“)^[133,134].

Die einzige in der Literatur bekannte Verbindung der Klasse der *N*-Alkyl-2,4-diphospha-3-azapentadiene, $[Ph(Me_3Si)_2C=P]_2NnPr$ ^[135], ist, wie schon in Kapitel 2 erwähnt, thermisch instabil. APPEL et al. gelang 1985 die Synthese des ersten stickstoffverbrckten Bisphosphaalkens. Es entsteht bei der Umsetzung von $Ph(Me_3Si)_2C=PCl$ mit *n*-Propylamin im stöchiometrischen Verhältnis 2:1 in der Anwesenheit von Triethylamin als Hilfsbase. Eine spektroskopische Charakterisierung durch ³¹P-NMR-spektroskopische Untersuchungen - nicht jedoch die Reinisolierung des Produkts - war mglich^[135].

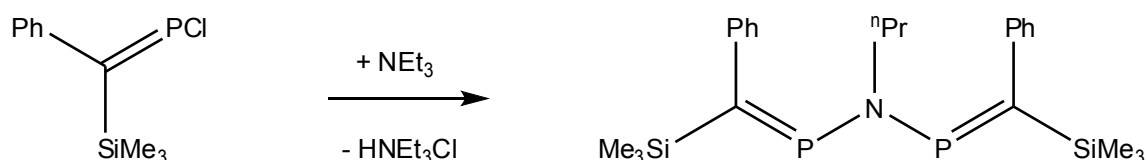


Abbildung 4.2.1.1: Synthese des ersten *N*-verbrückten Bisphosphaalken nach APPEL^[129]

Durch die Einführung der Arylgruppe am Stickstoff wurde die Synthese des ersten stabilen 2,4-

Diphospha-3-azapentadiens: $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}=\text{P}]_2\text{N-Mes}^{[124]}$ möglich. In der Dissertation von V. ZOTA aus dem Jahre 1999 findet sich der schon aufgeführte Hinweis (Kapitel 2) auf die durch den sterischen Anspruch der Supermesitylgruppe bedingte Inäquivalenz der beiden Phosphoratome, die sich im ^{31}P -NMR-Experiment sogar bei Raumtemperatur beobachtet lässt.

Im Arbeitskreis NIECKE gelang C. VOLKHOLZ^[125] 2005 die röntgenographische und spektroskopische Charakterisierung eines 2-[6-Bis(trimethylsilyl)amino]pyridylimino-verbrückten Bisphosphaalkens. Die Inäquivalenz der beiden Phosphoratome tritt bei dieser Verbindung erst bei Tieftemperatur-NMR-Messungen zu Tage. Ebenfalls bemerkenswert ist die eingeschlagene Syntheseroute. Die Umsetzung von 2,6-Bis(1-amino-2-phosphaethenyl)-pyridin mit Dilithiumaminopyridin*TMEDA bei -78°C führt zu 2-[1-Aza-2-phosphaallyl-bis(trimethylsilyl)-1-aminopyridinatlithium*TMEDA]-6-(bis-trimethylsilyl)amino-Pyridin. Das Lithiumatom erfährt eine Koordination über den Stickstoffatom des Allyls und den Pyridinstickstoff. Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt eine deutliche Zunahme des $\text{P}=\text{C}$ -Charakters des 1-Aza-2-phosphaallyls, die sich in der Resonanzverschiebung ins Tieffeld äußert ($\delta = 372.1 \text{ ppm}$). Dies trägt in der Folge zu einer Betonung des *N*-nucleophilen Charakters der Verbindung bei. Bei -78°C wird dann die Reaktionsmischung langsam zu einer Lösung von P-Chlor-bis(trimethylsilyl)methylenphosphan gegeben und unter Lithiumchloridabspaltung die Zielverbindung erhalten.

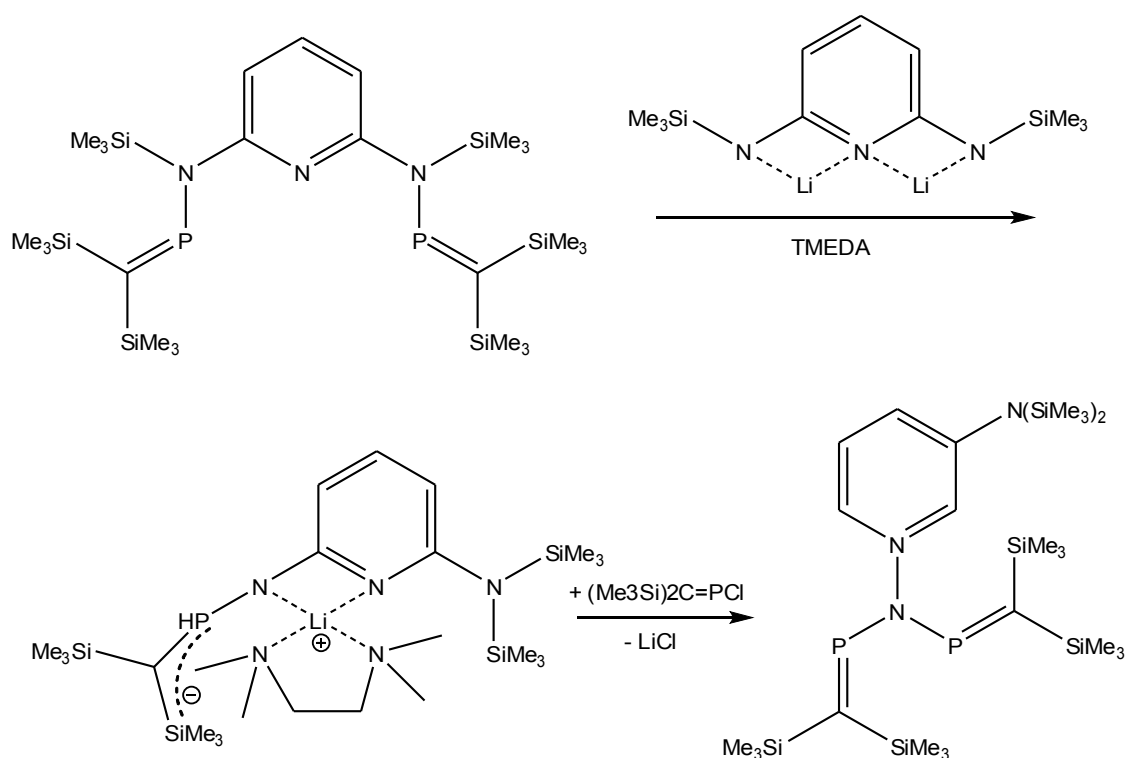


Abbildung 4.2.1.2: Synthese des N-verbrückten Bisphosphaalken nach Volkholz^[164]

In den vergangenen 10 Jahren haben Phosphaalkenliganden eine bemerkenswerte Entwicklung hinsichtlich katalytischer Anwendungen durchlebt^[136-140]. Das durchaus unterschiedliche koordinationschemische Verhalten der diversen bifunktionellen Phosphaalkenliganden hat ein starkes Interesse an zweifach ungesättigten Iminophosphaalkenen hervorgerufen. Ihre Verwendung als Liganden in der Übergangsmetallchemie lässt auf nicht erwartungskonforme Komplexe hoffen. Dem zentralen Stickstoffatom werden sowohl über einen -I-Effekt elektronenziehende als auch über Substituentenvariation zu steuernde π -konjugierende Eigenschaften zugeordnet.

4.2.1.1 Synthesestrategien für 2,4-Diphospha-3-azapentadiene

4.2.1.1.1 HCl-Eliminierung

Erste Versuche zur Synthese von 2,4-Diphospha-1,3,5-triazapentadienen wurden von R. GUERRERO im Zuge seiner Dissertation unternommen. In Anlehnung an die Veröffentlichung aus dem Arbeitskreis APPEL^[101] wurde anstelle der Appelschen Verbindung $\text{Ph}(\text{Me}_3\text{Si})\text{C}=\text{PCl}$ P-Chlor-

bis(trimethylsilyl)methylenphosphan mit einem primären Amin und einer Hilfsbase umgesetzt^[1].

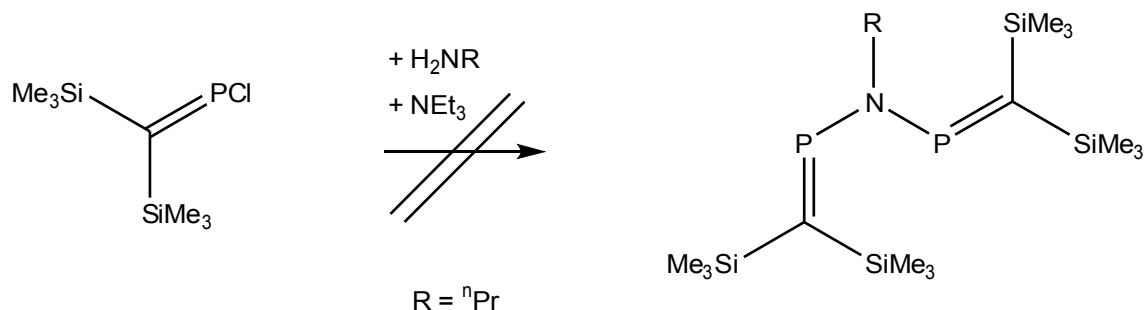


Abbildung 4.2.1.1.1: PNP-Synthese nach R. GUERRERO^[88]

Nachdem der Versuch der PNP-Verknüpfung durch HCl-Eliminierung nicht zum gewünschten Erfolg führte, testete R. GUERRERO noch drei weitere Syntheserouten, um das gewünschte Strukturelement zu erhalten^[1].

4.2.1.1.2 Trimethylchlorsilan-Abspaltung

NIECKE et al. setzten 1987 Hexamethyldisilazan in Gegenwart von Triethylamin um und erhielten so $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}=\text{PN}(\text{SiMe}_3)_2]$ unter Abspaltung von Trimethylchlorsilan^[51]. Nachdem R. GUERRERO im Arbeitskreis DU MONT gezeigt hatte, dass die 1:1-Umsetzung zwischen Trimethylsilylaminen und *P*-Chlor-bis(trimethylsilyl)methylenphosphan unter Trimethylchlorsilan-abspaltung in glatter Reaktion zu Aminophosphaalkenen führt^[1], adaptierte D. BUGNARIU diese Methode auf das System $({}^i\text{PrMe}_2\text{Si})_2\text{C}=\text{PC}$ /Hexamethyldisilazan^[49].

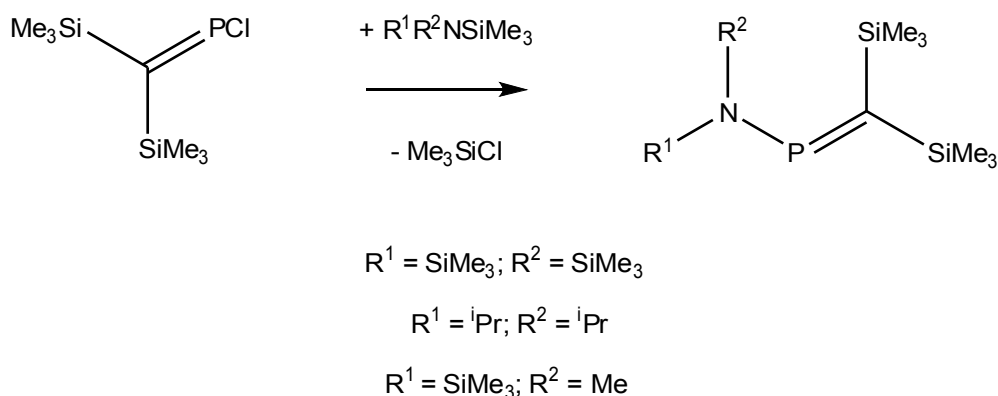


Abbildung 4.2.1.1.2: Übersicht über die 1:1 Umsetzungen von *P*-Chlor-bis(trimethylsilyl)methylenphosphan mit Trimethylsilylaminen nach GUERRERO^[1]

Die Hoffnung, dass dieser Umsetzungstyp sich als geeigneter Syntheseweg für bisfunktionellen Aminophosphaalkenen eignen könnte, erfüllte sich jedoch nicht (Abbildung 4.2.1.1.3). Die Abspaltung des ersten Äquivalents Trimethylchlorsilan konnte realisiert werden, nicht jedoch die Weiterreaktion zum 2,4-Diphospha-1,3,5-triazapentadien unter Eliminierung des zweiten Äquivalents Chlorsilans.

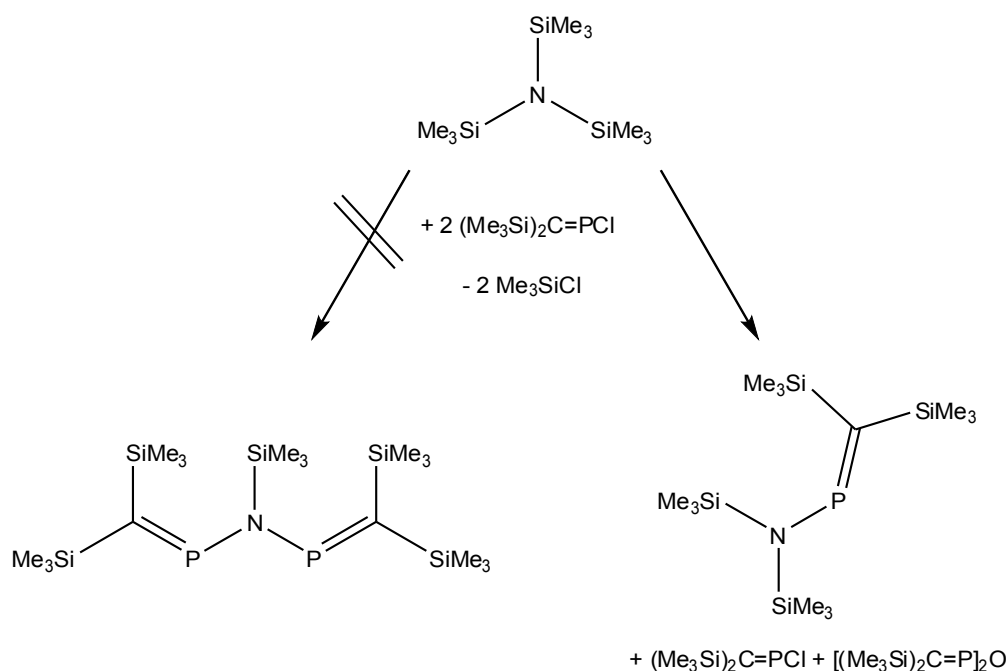


Abbildung 4.2.1.1.3: 2:1-Umsetzung von *P*-Chlor-bis(trimethylsilyl)methylenphosphan mit Tris(trimethylsilyl)amin^[1]

Auch die Umsetzungen von *P*-Chlor-bis(trimethylsilyl)methylenphosphan mit *N,N*-Bis(trimethylsilyl)methylamin respektive die mit Hexamethyldisilazan ermöglichten die Bildung der PNP-verknüpften Verbindungen ebensowenig wie Reaktion der Ausgangsverbindung mit Trimethylsilylaminophosphaalkenen.

4.2.1.1.3 Trimethylchlorstannan-Abspaltung

Da sich die Eliminierung von Trimethylchlorstannan aufgrund der Stärke der Si-N-Bindung als ungeeignet für Darstellung von 2,4-Diphospha-1,3,5-triazapentadienen erwiesen hatte, untersuchte R. GUERREO im Rahmen seiner Dissertation, ob die weniger stabile Sn-N-Bindung sich leichter durch *P*-Chlorphosphaalkene spalten ließe.

Die 1:1-Umsetzung von *P*-Chlor-bis(trimethylsilyl)methylenphosphan mit Trimethylstannylaminen verläuft unter Bildung der gewünschten *N*-Trimethylstannylaminophosphaalkene. Die ^{31}P -NMR-spektroskopische Verfolgung der Reaktion zwischen Tris(trimethylstannyl)amin und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}=\text{PCl}$ bzw. $(^i\text{PrMe}_2\text{Si})_2\text{C}=\text{PCl}$ wies neben den Zielverbindungen auch noch andere Phosphorverbindungen auf, die nicht zugeordnet werden konnten. Das ^{119}Sn -NMR zeigt jedoch jeweils nur eine zinnhaltige Verbindung an^[1].

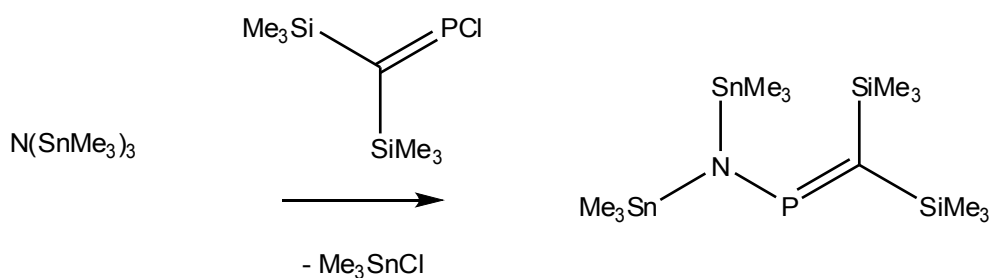


Abbildung 4.2.1.1.4: 1:1-Umsetzung von Tris(trimethylstannyl)amin mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}=\text{PCl}$ ^[1]

Um einen selektiveren Reaktionsverlauf zu sichern, erfolgte zunächst der Wechsel auf ein sterisch etwas anspruchsvolleres Stannylamin: *tert*-Butyl[bis(trimethylstannyl)]amin. In der einfachen Variante, der Kopplungsreaktion unter Abspaltung von Trimethylchlorstannan, verlief die Umsetzung wiederum nicht selektiv, sondern führte zu dem in ^{31}P -NMR-spektroskopische

Untersuchungen beobachteten Nebenprodukt durch 1,3-SnMe₃-Migration^[1].

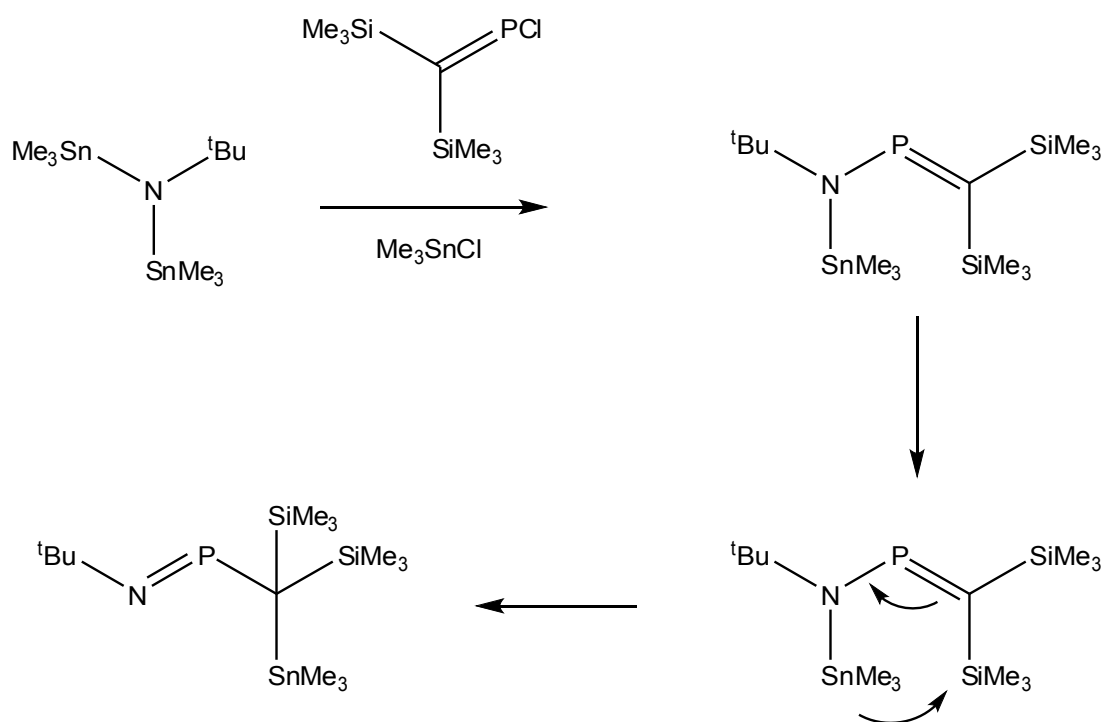


Abbildung 4.2.1.1.5: vermuteter Mechanismus der Me₃Sn-Wanderung^[1]

Da Umsetzungen von *N*-Trimethylstannylaminen mit P-Chlor-bis(trimethylsilyl)methylenphosphan nicht mit der nötigen Selektivität durchgeführt werden konnten, testete R. GUERRERO als letzte Möglichkeit, mittels 2:1-Umsetzung zwischen *P*-Chlor-bis(trimethylsilyl)methylenphosphan und einem Stannylamin die gewünschten 2,4-Diphospha-1,3,5-triazapentadiene zu synthetisieren. Hierbei zeigte sich jedoch, dass zwischen der intramolekulare Umlagerung der Me₃Sn-Gruppe (Abbildung 4.2.1.1.5) und dem Angriff eines zweiten Chlorphosphaalkens eine Konkurrenzreaktion auftritt (Abbildung 4.2.1.1.6).

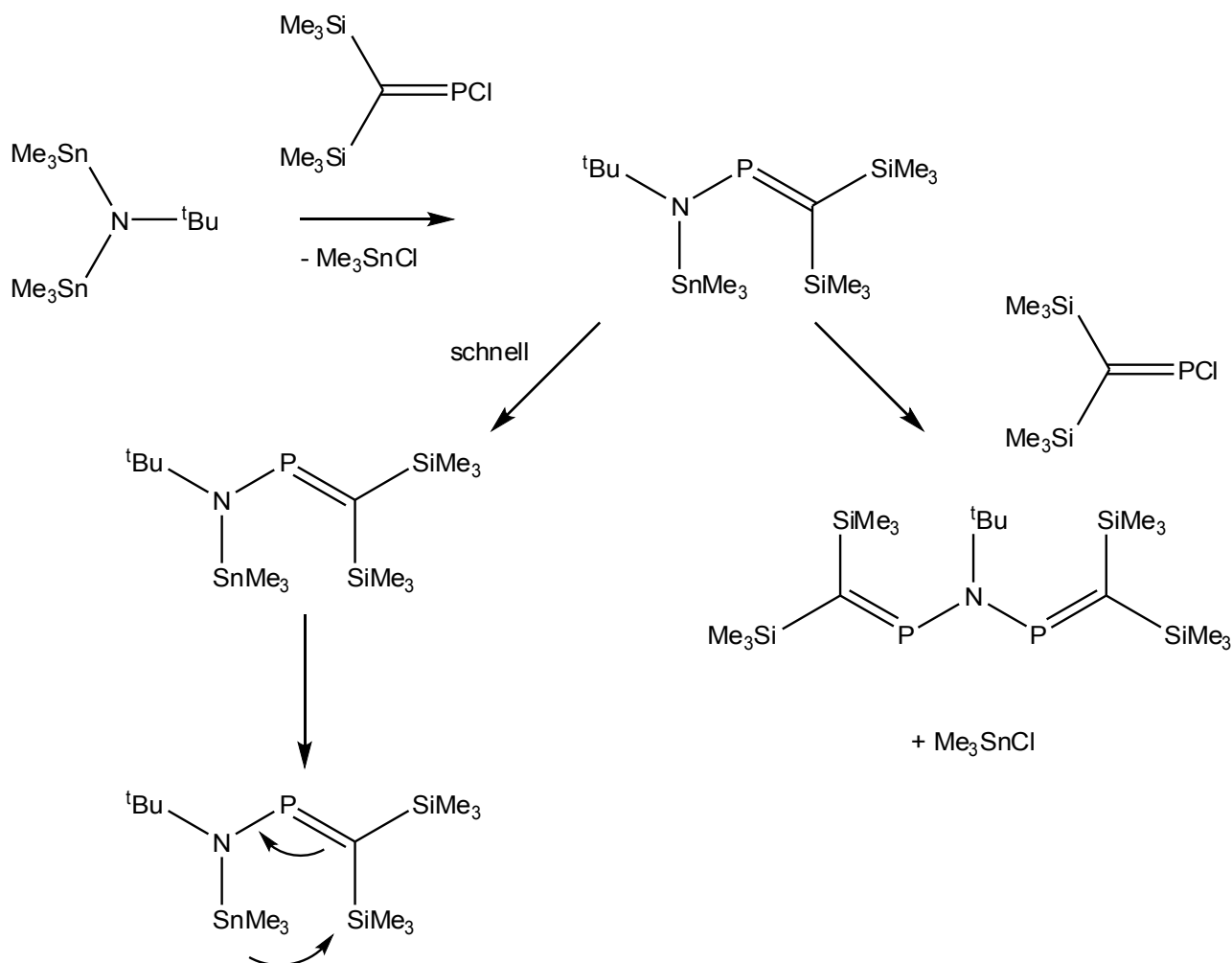


Abbildung 4.2.1.1.6: 2:1-Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}=\text{PCl}$ und Trimethylstannylaminen^[1]

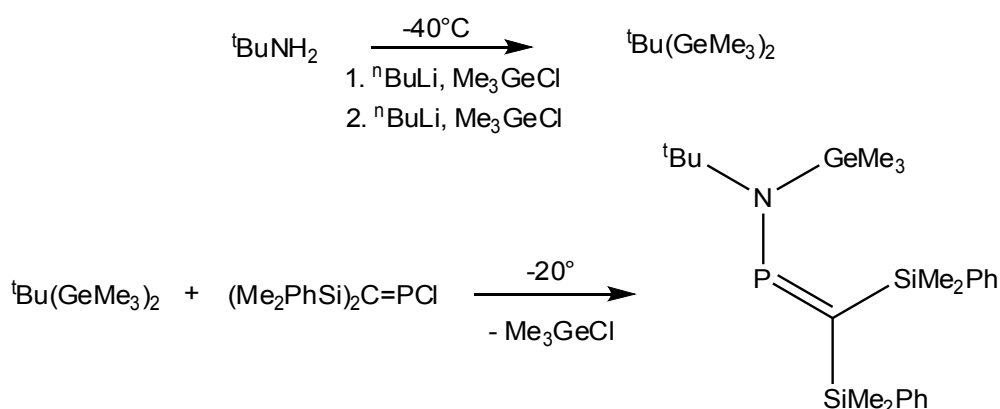
Abschließend musste festgestellt werden, dass auch die Umsetzung mit Stannylaminen keine gute Synthesestrategie für 2,4-Diphospha-1,3,5-triazapentadiene ist.

Ausgehend von der Annahme, dass die Reaktivität von Trimethylgermylaminen zwischen der von Trimethylsilylaminen und der von Trimethylstannylaminen liegt, war ein Teilprojekt der hier vorliegenden Arbeit die PNP-Verknüpfung über die Abspaltung von Trimethylchlorgerman zu erreichen.

4.2.2 Eigene Umsetzungen

4.2.2.1 Reaktionen zur PNP-Verküpfung via Gernylierung von $t\text{BuNH}_2$

4.2.2.1.1 In situ Umsetzung eines Gernylamins mit *P*-Chlor-bis(dimethylphenylsilyl)-methylenphosphan



Die Lithiierung von *tert*-Butylamin gefolgt von der Umsetzung mit Trimethylchlorgerman zur Synthese des bisgermylierten Amins wird in vier konsekutiven Schritten durchgeführt. Die Lithiierung des Amins mit 2 quivalenten der organo-Lithiumverbindung mit anschließender Gernylierung des Dianions ist nicht möglich. Dies liegt darin begründet, dass das Produkt der ersten Lithiierung - $t\text{BuNH}^-$ - keine genügend große NH-Acidität aufweist, um eine weitere Deprotonierung mit *n*-Butyllithium zu gestatten. Andere Lithiierungsreagenzien wurden nicht getestet.

Bei der ^{13}C -NMR-spektroskopischen Kontrollmessung der Reaktionslösung wird neben den Signalen des Lösungsmittels eine Resonanz mit einer chemischen Verschiebung von -2.34 ppm gefunden, die dem gewünschten zweifach germylierten Amin zugeordnet wird. Trimethylchlorgerman mit der charakteristischen chemischen Verschiebung von 4.5 ppm wird nicht gefunden. Der Versuch der Destillation führte zum Verschwinden des Signals im Destillationssumpf, im Kopfprodukt konnte das Signal ebenfalls nicht nachgewiesen werden. Die Schwierigkeit, Gernylamine rein zu isolieren, ist bereits in meiner Diplomarbeit^[141] beobachtet worden. Daher wird auf eine destillative Aufarbeitung verzichtet und in einem weiteren Ansatz das

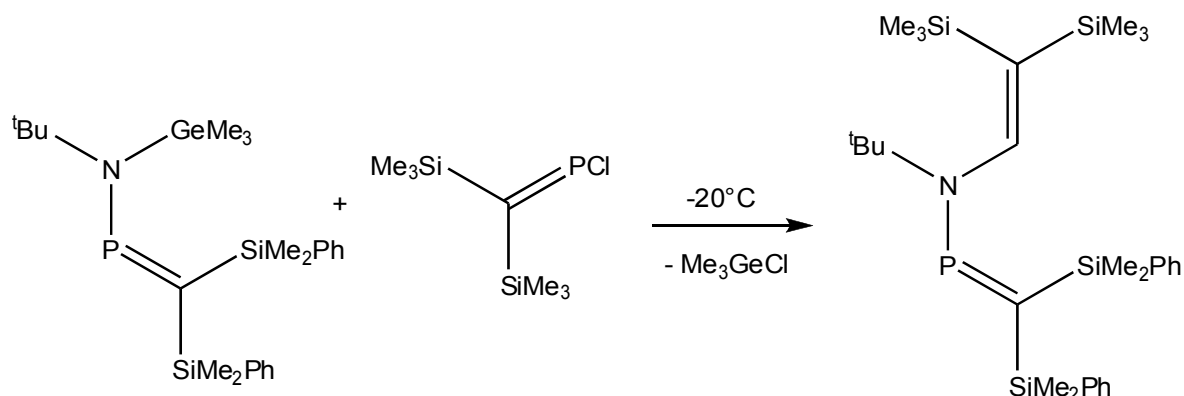
germylierte Amin in situ bereitet und eingesetzt.

Die Umsetzung des Germylamins mit *P*-Chlor-bis(dimethylphenylsilyl)methylenphosphan wird unter Vorlage der germylierten Verbindung bei -20°C durchgeführt. Nach 12 h Reaktionszeit wird die Lösung ^{31}P -NMR-spektroskopisch vermessen. Es werden zwei Singulets beobachtet: $\delta = 375.2$ ppm und $\delta = 313.2$ ppm. Bei letzterem handelt es sich um das Resonanzsignal des Hauptprodukts. Das Verhältnis der relativen Intensitäten beträgt 1: 8.5. Nicht beobachtet wird hingegen das Signal des Chlorphosphaalkens bei etwa 350 ppm.

Als Hauptprodukt dieser Umsetzung wird das germylierte Aminophosphaalken angenommen. Bei dem Resonanzsignal bei 375.2 ppm handelt es sich aller Wahrscheinlichkeit nach um das Stickstoff-verbrückte Bisphosphaalken, das sich aus einem leichten Überschuss an Chlorphosphaalken mit dem einfach germylierten Amin bildet. R. BIRZOI beobachtet für die analoge Verbindung $[(\text{Me}_2^i\text{PrSi})_2\text{C}=\text{P}]_2\text{N}(^i\text{Bu})$ eine chemische Verschiebung von 365.8 ppm. Aus den Untersuchungen von A. RIECKE^[102] ist bekannt, dass die Derivate und Funktionalisierungsprodukte von *P*-Chlor-bis(dimethylphenylsilyl)methylenphosphan einer Tieffeldverschiebung etwa 10 ppm unterliegen.

Aufgrund der thermischen Instabilität der bisher verwendeten N-Ge-haltigen Spezies wird keine weitere Aufarbeitung oder spektroskopische Charakterisierung vorgenommen, sondern die Reaktionsmischung zur Weiterreaktion verwendet.

4.2.2.1.2 Umsetzung des germylierten Aminophosphaalkens mit *P*-Chlor-bis(trimethylsilyl)-methylenphosphan



Nachdem aus den vorherigen Experimenten die Bildung des eines germylierten

Aminophosphaalkens als eine vernünftige Arbeitshypothese erscheint, sollte in einem Kreuzexperiment mit einem anderen Chlorphosphaalken überprüft werden, ob die Synthese eines *N*-verbrückten Bisphosphaalkens unter Trimethylchlorgerman-Elimination gelingt.

Es wird zu diesem Zwecke das gut zugängliche und bequem zu handhabende *P*-Chlor-bis(trimethylsilyl)methylenphosphan eingesetzt. Die Reaktion wird ebenfalls bei -20°C und unter Vorlage der germylierten Verbindung durchgeführt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird die Reaktionslösung ^{31}P -NMR-spektroskopisch vermessen.

Es werden – bei ausgesprochen schlechtem Signal-Rausch-Verhältnis – folgende Resonanzen beobachtet: $\delta = 386.2$ ppm (s), $\delta = 346.2$ ppm (s), $\delta = 313.3$ ppm (s) im Verhältnis 1:4:1. Die Signale bei 386.2 ppm und bei 346.2 ppm erscheinen verbreitert. Weder die Signale der beiden verwendeten Chlorphosphaalkene (350 ppm und 344 ppm) noch die der Bis(phosphalken)oxide (359 ppm und 352 ppm) werden beobachtet. Das Signal des mutmaßlichen germylierten Aminophosphaalkens hat im Vergleich zu der vorherigen Messung abgenommen, was einem Umsatz dieser Spezies durch die Zugabe von *P*-Chlor-bis(trimethylsilyl)methylenphosphan entspricht. Es werden keine hochfeldverschobene Resonanzen im Bereich oxidierter Phosphorverbindungen oder cyclischer Umlagerungsprodukte beobachtet.

Die Verbreiterung der beiden Signale bei 386.2 und 346.2 ppm könnte für eine dublettartige Korrespondenz der beiden Resonanzen sprechen. Da die beiden verbreiterten Signale jedoch nicht sicher über eine Kopplungskonstante korreliert werden können, lässt sich nicht mit letzter Sicherheit sagen, ob ein PNP-verbrücktes Bisphosphaalken gebildet worden ist. Dafür spricht das vollständige Verschwinden der für die Chlorphosphaalkene antizipierten Signale. Die beobachteten chemischen Verschiebungen der beiden anderen Signale liegen einerseits zwar im Phosphaalkenbereich. Andererseits erscheinen in der Arbeit von R. BÎRZOI die ^{31}P -NMR Signale beider Phosphaalken-Phosphor-Atome im Bereich von 360 bis 370 pm und liegen nicht mehr als 6 ppm auseinander^[83].

Da der Versuch einer abschließenden Aufarbeitung zum oxidativen Zerfall der aller phosphorhaltigen Spezies führte, lässt sich nicht schlüssig klären, ob die Umsetzung von Chlorphosphaalkenen mit bisgermylierten Aminen eine geeignete Synthesemethode für *N*-verbrückte Bisphosphaalkene darstellt. Darüber hinaus gelang R. BÎRZOI^[83] in ihrer Dissertation eine Optimierung der von R. GUERRERO gefundenen PNP-Verknüpfung unter Abspaltung von Lithiumchlorid^[1] (s. Abbildung 4.2.2.1.1), so dass der präparativ sehr viel aufwendigere Weg unter Verwendung der germylierten Amine nicht weiter beschritten wurde.

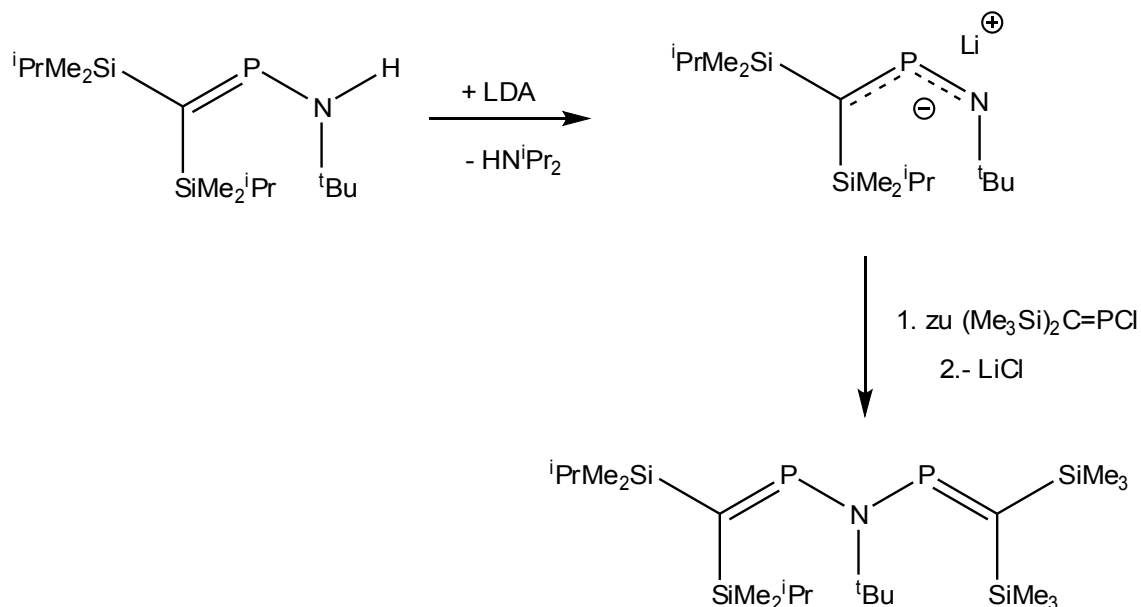


Abbildung 4.2.2.1.1: optimierter Syntheseweg für N-verbrückte Bisphosphaalkene nach R. BiRZOI^[87]

4.2.2.2 Reaktionen zur PNP-Verknüpfung an tBu_2PNH_2

4.2.2.2.1 Amino-di-tert-butyl-phosphan – Darstellung und reaktives Verhalten gegenüber Organolithium-Verbindungen

Die Darstellung von Amino-di-tert-butyl-phosphan wird in leichter Abwandlung der Literaturvorschrift^[84] durchgeführt. Im Unterschied zu SCHERER et al. wird nach der Umsetzung von Di-tert-butylchlorphosphan das entstandene Ammoniumsalz mit *n*-Pentan gefällt. Dies führt zwar nicht zu einer signifikanten Verbesserung der ohnehin sehr guten Ausbeute (94%), verhindert aber das Mitschleppen von Ammoniumchlorid, welches in den nachfolgenden Umsetzungen mit den verschiedenen Chlorphosphaalkenen sonst unter HCl-Addition an die P=C-Doppelbindung reagieren könnte.

SCHERER et al. berichten, dass Amino-di-tert-butyl-phosphan sich in selektiver Reaktion *n*-Butyllithium deprotonieren und mit Trimethylchlorgerman zu der einfach *N*-germylierten Verbindung, Trimethylgermylamino-di-tert-butyl-phosphan, umsetzen lässt (s. Abbildung

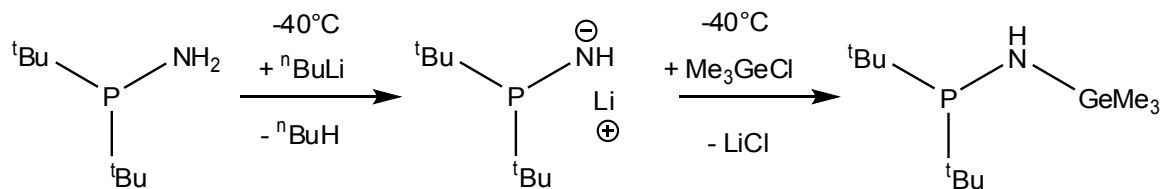
4.2.2.2.1^[85].

Abbildung 4.2.2.2.1: Synthese von Trimethylgermylamino-di-tert-butyl-phosphan

Im Rahmen dieser Arbeit wurde diese Umsetzung mehrmals durchgeführt. Die quantitative Deprotonierung der Ausgangsverbindung lässt sich ^{31}P -NMR-spektroskopisch durch die Änderung der chemischen Verschiebungen bestätigen. Die Ausgangsverbindung erzeugt eine Resonanz bei 62.3 ppm, das nach der Umsetzung mit $n\text{BuLi}$ zugunsten eines Signals bei 74.3 ppm verschwindet. Eine Tieffeldverschiebung von etwa 10 ppm gegenüber dem Edukt ist für Anionen diesen Typs durchaus plausibel. Die ^{31}P -NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle der Germylierungsreaktion zeigt einen selektiven und vollständigen Umsatz der anionischen Spezies an: das Signal bei 74 ppm verschwindet. In der Folge wird nur ein Signal mit der chemischen Verschiebung von 66.4 ppm beobachtet. Dieses wird der Zielverbindung zugeordnet.

4.2.2.2.2 Umsetzung von $t\text{Bu}_2\text{PNH}_2$ mit je einem Äquivalent Me_3GeCl und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}=\text{PCl}$

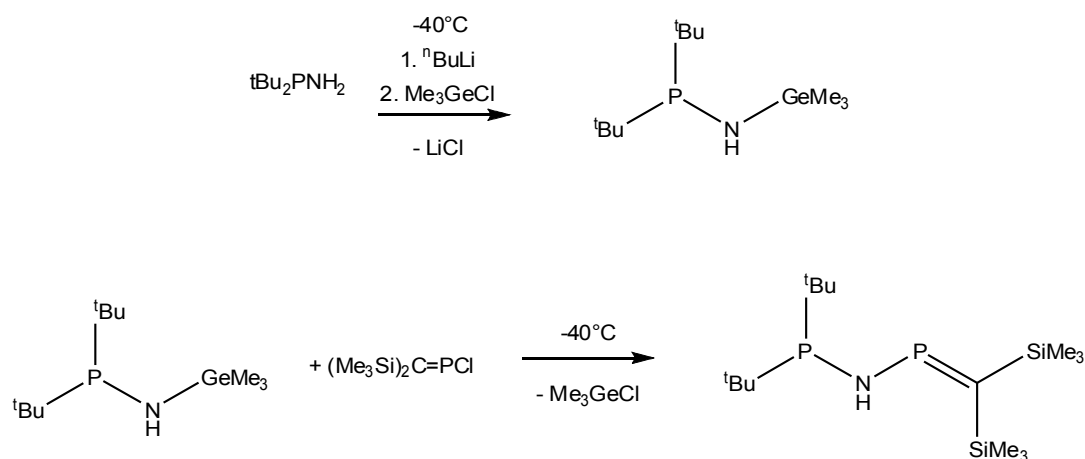


Abbildung 4.2.2.2.2: Übersichtsschema zur geplanten PNP-Verknüpfung an $t\text{Bu}_2\text{PN(H)-GeMe}_3$

Die Umsetzung von Trimethylgermylamino-di-*tert*-butyl-phosphan mit einem Äquivalent Chlorphosphaalken ist aus zwei Gründen von besonderem Interesse.

Zum einen ließ sich die von R. BîRZOI optimierte Methode zur Darstellung von *N*-verbrückten Bisphosphaalkenen (= „symmetrische PNPs“)^[83] (s. Abbildung 4.2.2.1.1) auch für die Synthese der so genannten „unsymmetrischen“ PNPs (s. Abbildung 4.2.2.2.3) adaptieren, deren Phosphanylphosphor zwei Phenylgruppen trägt.^[143]

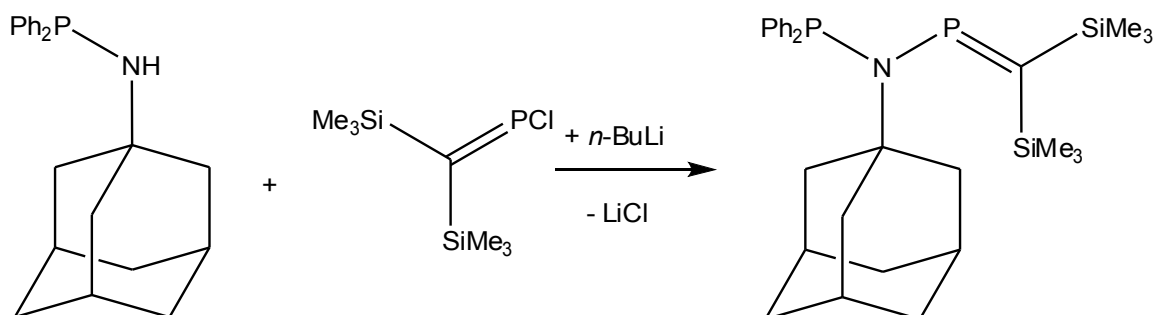


Abbildung 4.2.2.2.3: Darstellung eines unsymmetrischen PNP-Liganden nach D. Lungu^[143]

In der Arbeit von R. GUERRERO^[1] jedoch gelang die Darstellung unsymmetrischer PNPs mit Alkylsubstituenten am Phosphanylphosphor nicht: Für die Reaktion zwischen lithiierten *tert*-Butylaminophosphaalken und beiden sterischen nicht stark abgeschirmten Chlorphosphane, ⁱPr₂PCl sowie dem „gemischten“ ⁱPr^tBuPCl, wurde als Hauptprodukt die isomere P-P-verknüpften Spezies beobachtet (s. Abbildung 4.2.2.2.4).

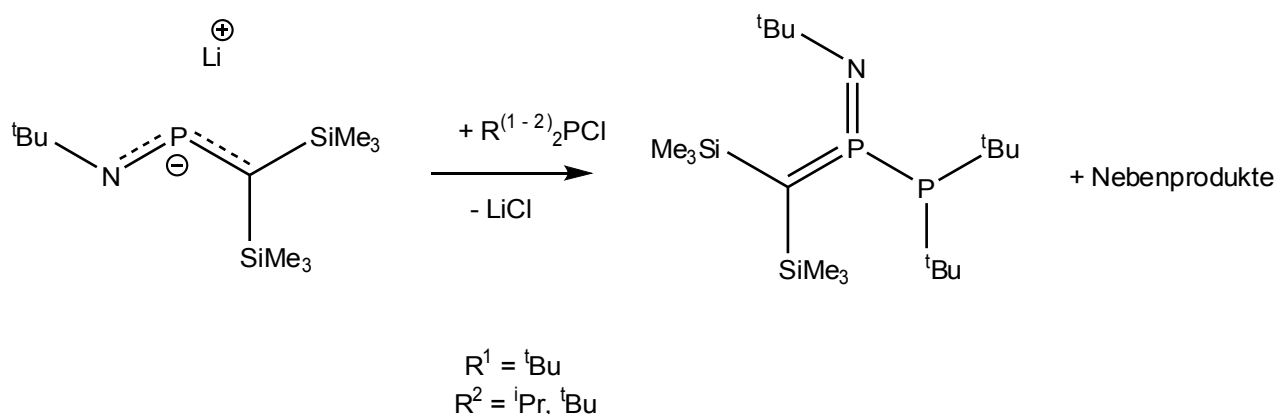


Abbildung 4.2.2.2.4: Bildung der isomeren P-P-verknüpften Spezies nach R. Guerrero^[1]

Das sterisch am stärksten gehinderte Di-*tert*-butylchlorphosphan erwies sich als gänzlich unreaktiv gegenüber dem metallierten Aminophosphaalken (s. Abbildung 4.2.2.2.5).

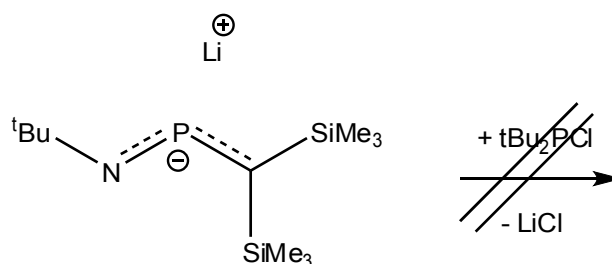


Abbildung 4.2.2.2.5: versuchte PNP-Verknüpfung zwischen einem lithiierten Aminophosphaalken und ^tBu₂PCl^[1]

Daher sollte im Rahmen der vorliegenden Arbeit Amino-di-*tert*-butyl-phosphan als Ausgangsverbindung für die PNP-Vernüpfung dienen, weil einerseits das (^tBu₂P)-N-Strukturelement bereits vorhanden ist.

Andererseits liegt am Stickstoff keinerlei sterische oder elektronische Stabilisierung vor. Die ersten

N-verbrückten Bisphosphaalkene neigten dazu, die in Abbildung 4.2.2.2.6 gezeigten Umlagerungsreaktionen einzugehen. Erst durch Verwendung des sterischen anspruchsvolleren P-Chlor-bis(dimethylisopropylsilyl)-methylenphosphans sowie sterisch anspruchsvoller Substituenten am verbrückenden Stickstoffatom („Adamantyl“ oder „Supermesityl“) gelang die Reinisolierung von bei Raumtemperatur stabilen *N*-Bisphosphaalkenen^[87].

Der Mechanismus der Umlagerungsreaktionen durch Silylgruppen-Migration, die zu den Spezies **III** und **IV** führt, ist in Abbildung 4.2.2.2.6 dargestellt. Für die Bildung von Spezies **II** schlägt R. BîRZOI eine protolytische Spaltung der P-Si-Bindung vor, an die sich eine Protonenwanderung zum basisch reagierenden ylidischen Kohlenstoffatom anschließt^[87].

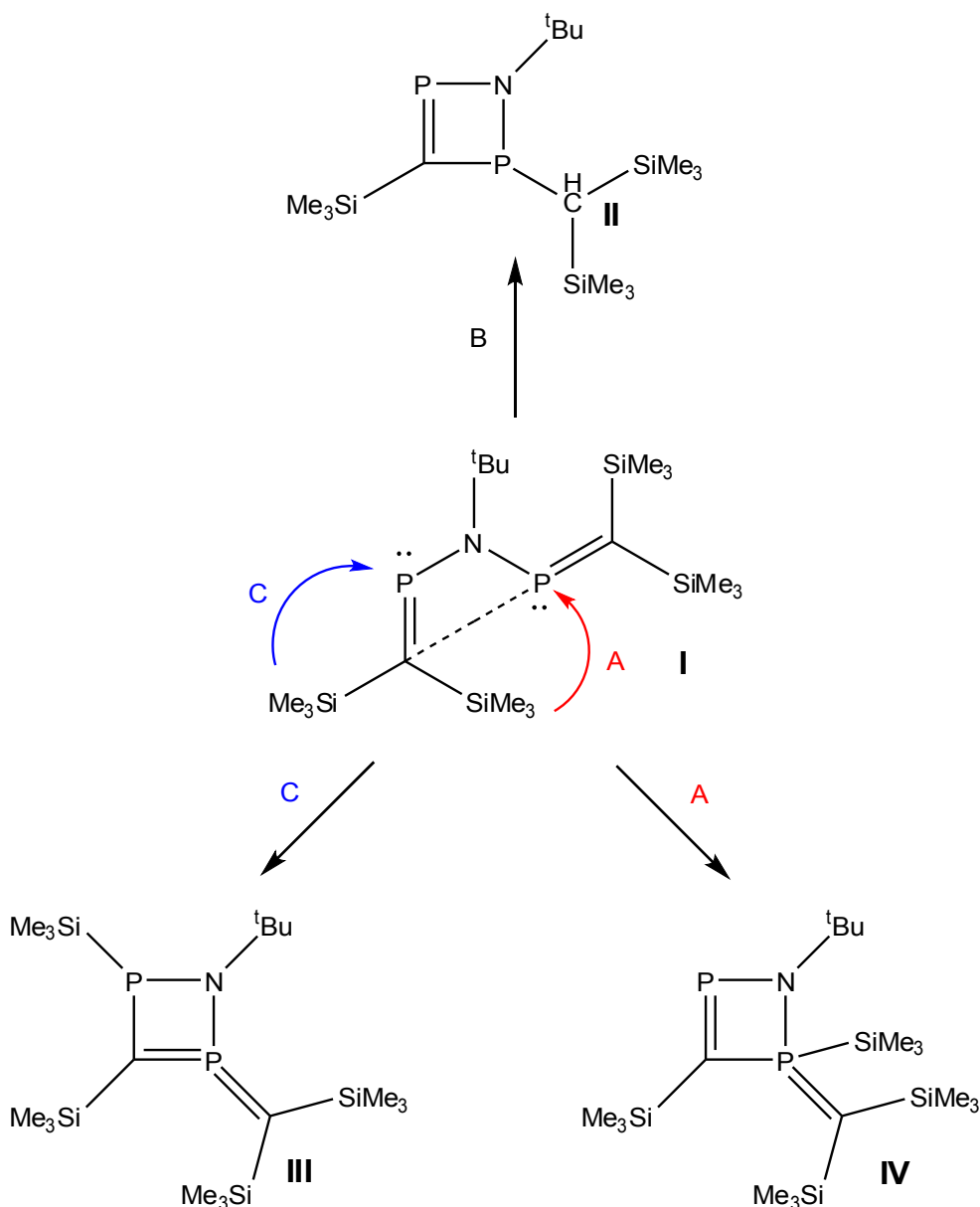


Abbildung 4.2.2.2.6: Verschiedene Reaktionspfade des initial gebildetet N-Bisphosphaalkens^[87]

Deswegen erschien die Metallierung und Gernylierung von Amino-di-*tert*-butyl-phosphan gefolgt von der Umsetzung mit *P*-Chlor-bis(trimethylsilyl)methylenphosphan als eine wertvolle Modellreaktion, um mögliche Umlagerungsreaktionen an sterisch weniger stabilisierten PNPs zu untersuchen.

Die Metallierung und Gernylierung von Amino-di-*tert*-butyl-phosphan wird wie unter 4.2.2.2.1 diskutiert durchgeführt. Die Umsetzung mit *P*-Chlor-bis(trimethylsilyl)methylenphosphan wird bei -40°C unter Vorlage der gernylierten Verbindung durchgeführt. Nach Erwärmen auf

Raumtemperatur wird die Reaktionslösung ^{31}P -NMR-spektroskopisch vermessen. Für die Kopplungsreaktion unter Abspaltung von Trimethylchlorgerman wird ein AX-artiges Kopplungsmuster mit einem Dublett von Dubletts erwartet.

Das ^{31}P -NMR-Experiment zeigt zwei Dubletts von Dubletts, davon eins mit den chemischen Verschiebungen von 368.8 ppm und 53.4 ppm mit einer $^2J_{(\text{PP})}$ -Kopplungskonstante von 52.1 Hz. Die andere Spezies mit zwei unterschiedlichen Phosphoratomen erzeugt ein Dublett von Dubletts mit Signalen bei 325.5 ppm und 76.5 ppm und einer Phosphor-Phosphor-Kopplungskonstanten von 173.3 Hz. Das Signal der germylierten Ausgangsverbindung ist vollständig verschwunden, wohingegen noch unverbrauchtes Chlorphosphaalken beobachtet wird. Hervorzuheben ist also zunächst die Tatsache, dass die PNP-Verknüpfung für dieses System tatsächlich über die Eliminierung von Trimethylchlorgerman als salzfreie Syntheseroute stattgefunden hat.

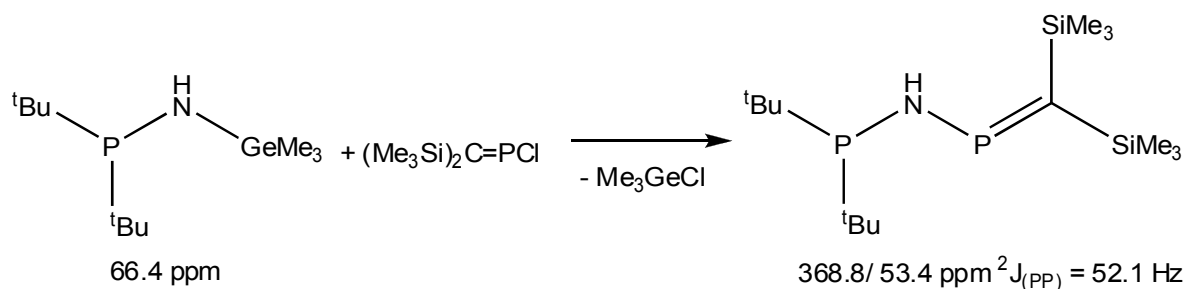


Abbildung 4.2.2.2.7: PNP-verknüpftes Produkt nach Trimethylchlorgerman-Abspaltung

Von Diphenylphosphanylamino-phosphaalkenen ist bekannt, dass die chemischen Verschiebungen für die beiden nicht äquivalenten Phosphoratome im tiefen Feld für den Phosphaalken-Phosphor und der Phosphanyl-Phosphor im hohen Feld beobachtet werden^[143]. Die Größe der Kopplungskonstante liegt im antizipierten Bereich für Verbindungen diesen Typs.

Die Größe der Kopplungskonstante des zweiten Dubletts von Dubletts spricht für eine P-P-verknüpfte Spezies. Es ist zu diskutieren, ob sich die mutmaßlich P-P-verknüpfte Spezies als Konkurrenzprodukt parallel zum PNP-verbrückten Produkt bildet oder als Folgeprodukt einer Umlagerung entsteht. Die ^{31}P -NMR-spektroskopische Kontrolle der Synthese von Trimethylgermylamino-di-*tert*-butyl-phosphan weist diese Verbindung als einziges Produkt aus. Daher liegt zu Beginn der PNP-Kopplungsreaktion keine zweite phosphorhaltige Spezies vor, die um den Angriff des Chlorphosphaalkens konkurrieren könnte.

Die zweite ^{31}P -NMR-spektroskopische Messung nach 24 h weist immer noch zwei Dubletts von Dubletts auf. Ein Vergleich der relativen Intensitäten zeigt allerdings an, dass die PNP-verknüpfte Spezies zugunsten der PP-verknüpften an Intensität abgenommen hat. Die Resonanz des Chlorphosphaalkens wird nicht mehr beobachtet. Allerdings werden mehr Signale im oxidierten Phosphor-Bereich beobachtet, so dass die Vermutung naheliegt, dass sich das Phosphaalken auf oxidativem Wege zersetzt hat. Daher ist anzunehmen, dass die Bildung der mutmaßlich P-P-verknüpften Spezies die Folge einer intramolekularen Umlagerung ist. Es sind grundsätzlich zwei Reaktionspfade für die Umlagerung möglich. Der in Abbildung 4.2.2.2.8 beschriebene endet bei einem Iminophosphinomethylenphosphoran. R. GUERRERO beobachtet die Bildung derartiger Verbindungen im Rahmen seiner Dissertation^[1]. Allerdings wurden dieser Substanzklasse chemische Verschiebungen zugeordnet, die sehr viel weiter im hohen Feld liegen ($\delta = 114.6$ ppm, $^1J_{(\text{PP})} = 389.5$ Hz; $\delta = 16.9$ ppm, $^1J_{(\text{PP})} = 389.5$ Hz).

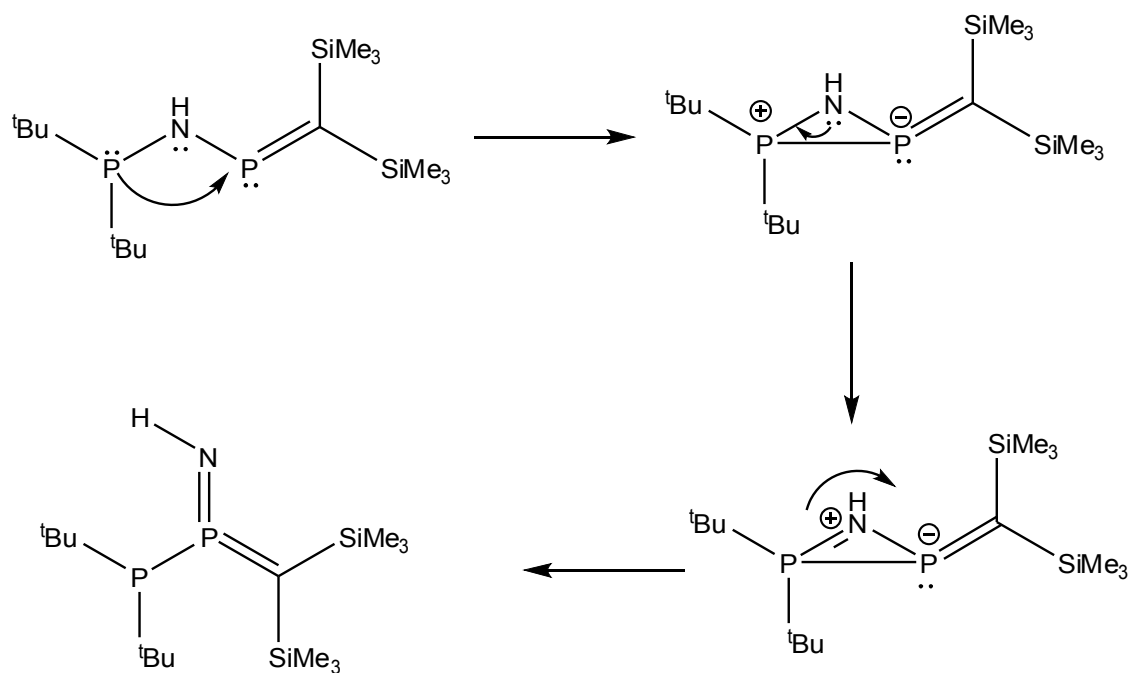


Abbildung 4.2.2.2.8: Möglicher Bildungsweg eines Iminophosphinomethylenphosphorans

Die alternative Umlagerungsmöglichkeit beschreibt Abbildung 4.2.2.2.9.

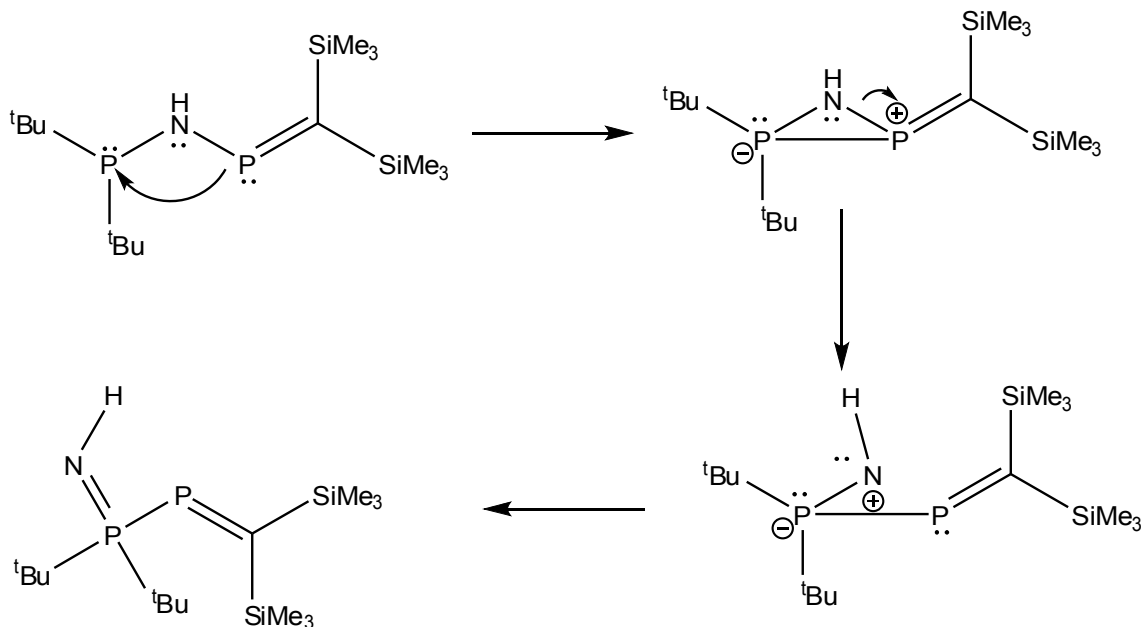


Abbildung 4.2.2.2.9: Alternative Umlagerungsmöglichkeit der PNP-verknüpften Ursprungsverbindung

Beide potentielle Umlagerungsprodukte sind nicht in gänzliche Übereinstimmung mit den beobachteten ^{31}P -NMR-Verschiebungen zu bringen. Es werden im NMR-Versuch keine Resonanzen im Phosphaalken-Bereich beobachtet. Der für beide postulierte Umlagerungsreaktionen intermediär gebildete 3-Ring würde im ^{31}P -NMR-Experiment chemische Verschiebungen mit negativen ppm-Werten, die ebenfalls als Dublett von Dubletts erscheinen würden, hervorrufen. Es werden im fraglichen Bereich keine solchen Kopplungsmuster beobachtet. Es ist nicht klar, ob das Ausbleiben der Signale im antizipierten Verschiebungsbereich bedeutet, dass diese Umlagerung nicht in der vorgeschlagenen Form stattfindet, oder ob sie zu schnell geschieht, als dass sie innerhalb der NMR-Zeitskala beobachtet werden kann.

Möglich ist allerdings nicht nur die Bildung der beiden Verbindungen über eine der beiden vorgeschlagenen Umlagerungsreaktionen. Es handelt sich bei dem mittels der Lithiierung von Trimethylgermylamino-di-*tert*-butyl-phosphan erzeugten Anion um ein ambidenten Anion, für das sowohl *P*- als auch *N*-nucleophiles Verhalten denkbar ist (Abbildung 4.2.2.2.10).

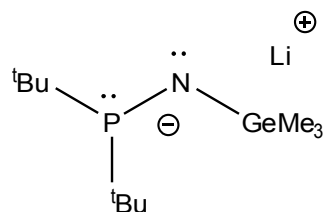


Abbildung 4.2.2.2.10:
Amibentes Anion aus
der Deprotonierung von
 ${}^t\text{Bu}_2\text{PN}(\text{H})\text{-GeMe}_3$

Eine weitergehende Aufarbeitung zur Isolierung einer der beiden Spezies gelang nicht.

4.2.2.2.3 Umsetzung von ${}^t\text{Bu}_2\text{PNH}_2$ mit zwei Äquivalenten Me_3GeCl

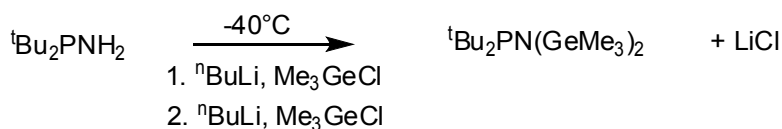


Abbildung 4.2.2.2.11: Geplanter Reaktionsverlauf für die
Germyliegerung von Trimethylgermylamino-di-tert-butyl-
phosphin

SCHERER et al. erhielten bei der Umsetzung von Trimethylgermylamino-di-tert-butyl-phosphan mit Organoelementchloriden nicht die Tris-organoelementamine, sondern „*N,P*-Organometallphosphinimine“^[85] (s. Abbildung 4.2.2.2.12). Aufgrund von Kreuzexperimenten an dem Lithiumsalz von Trimethylgermylamino-di-tert-butyl-phosphan mit Trimethylchlorsilan schlussfolgern die Autoren, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt für die Bildung von *N,P*-Trimethylgermylphosphan auf dem Wege **B** abläuft.

Da die Veröffentlichung jedoch keine klare Kenntnis über die Reaktionsbedingungen vermittelt, soll

im Rahmen dieser Arbeit untersucht werden, ob die Lithiierung von Trimethylgermylamino-di-*tert*-butyl-phosphan bei tiefen Temperaturen die Bildung des Bisgermylamins (Weg A) erlaubt. Dieses mutmaßliche Bisgermylamin soll mit einem Äquivalent Chlorphosphaalken umgesetzt werden.

Die Metallierung von Trimethylgermylamino-di-*tert*-butyl-phosphin wird in Analogie zu im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Reaktion bei -40°C und unter Vorlage der Ausgangsverbindung durchgeführt. Als Metallierungsmittel findet ⁿBuLi (1.6 M in *n*-Hexan) Verwendung. Die ³¹P-NMR-spektroskopische Kontrollmessung für diese Umsetzung zeigt im wesentlichen ein phosphorhaltiges Produkt an. Die NMR-Messung wurde bei -20°C durchgeführt. Das Hauptprodukt erzeugte eine Resonanz mit der chemischen Verschiebung von 102.6 ppm und einer relativen Intensität von 13.5. Mit einer chemischen Verschiebung von 65.5 ppm und einer relativen Intensität von 1.9 wird das Edukt der Umsetzung, Trimethylgermylamino-di-*tert*-butyl-phosphan, beobachtet. Weder ein bis zu 1.25-facher Überschuss an ⁿBuLi noch an Trimethylchlorgerman bewirkten einen quantitativem Verlauf der Reaktion.

Da schon über die kurze Zeit der ³¹P-NMR-Messung ein oxidativer Zerfall der zweifach germylierten Verbindung eintrat (Abnahme der relativen Intensität des Peaks mit der chemischen Verschiebung von 102 ppm und Bildung von etwa 10 Peaks im Bereich zwischen 50 und 0 ppm), wurde auf eine Isolierung sowie eine weitere spektroskopische Untersuchung der Verbindung verzichtet. Der relative hohe Verdünnungsgrad der Reaktionslösung bewirkte, dass im ¹³C-Spektrum lediglich die Signale des Lösungsmittels beobachtet wurden. Die Resonanzen, die Aufschluss über das Schicksal der Trimethylgermylgruppen hätten geben können, verschwanden im Grundrauschen des Spektrums.

Es lässt sich also nicht mit letzter Sicherheit feststellen, ob tatsächlich die *N,N*-bisgermylierte Verbindung oder - wie von SCHERER et al.^[85] postuliert – *N,P*-Trimethylgermyl-phosphinimin gebildet worden ist (Abbildung 4.2.2.2.12). Auf den Versuch einer Trennung der beiden Verbindungen wurde – wiederum mit Hinblick auf die in der Diplomarbeit gemachten Erfahrungen – verzichtet^[141].

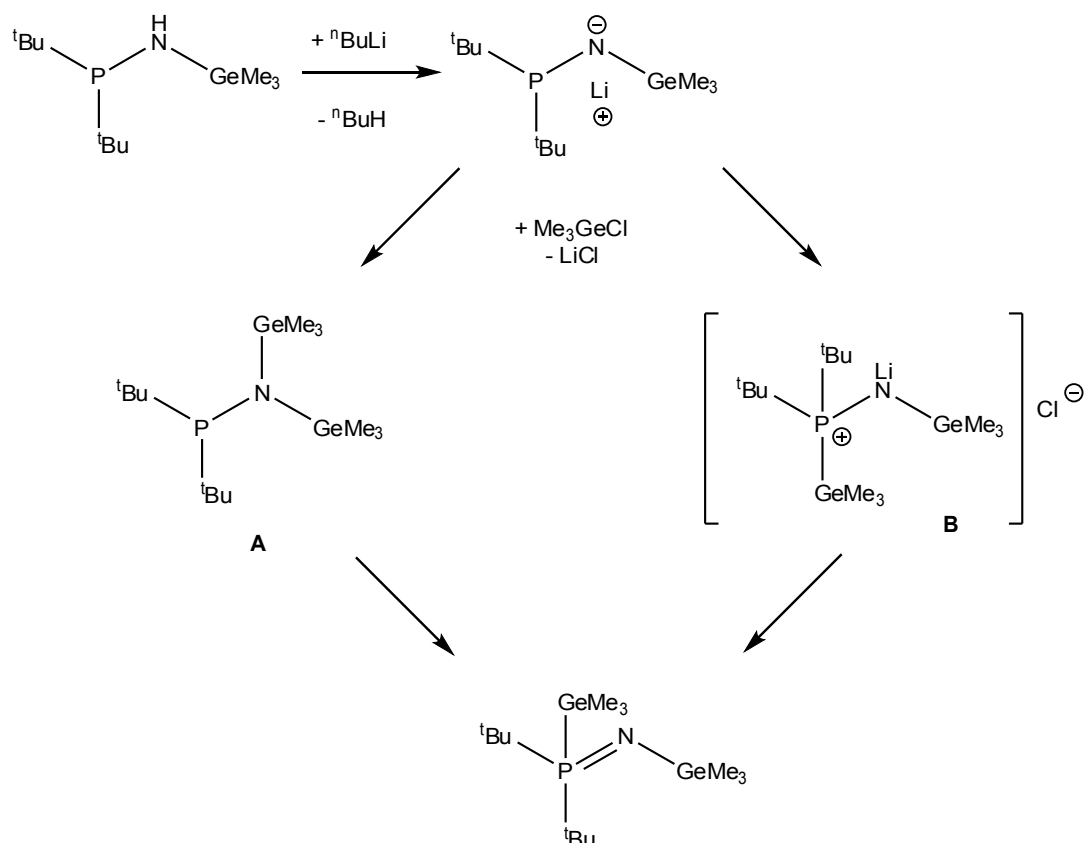


Abbildung 4.2.2.2.12: Bildung von *N,P*-Trimethylgermyl-phosphinimin nach SCHERER^[85]

Sollte sich – wie erhofft – das bis-*N*-germylierte Amin gebildet haben, sollte sich bei der Umsetzung zwischen der germylierten Verbindung und einem Chlorphosphaalken im ^{31}P -NMR-Experiment ein Dublett von Dubletts mit einer $^2J_{(\text{PP})}$ -Kopplungskonstante unter 50 Hz beobachten lassen, wohingegen Kopplungskonstanten um 170 Hz meist einer PP-Verknüpfung entsprechen.

4.2.2.2.4 Umsetzung von $t\text{Bu}_2\text{PNH}_2$ mit zwei Äquivalenten Me_3GeCl und $(\text{Me}_2\text{PhSi})_2\text{C}=\text{PCl}$ (Titration im NMR- Maßstab)

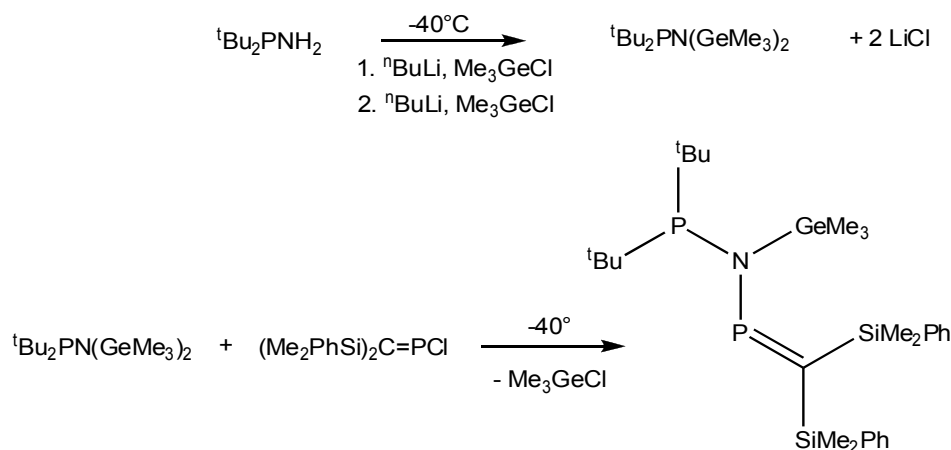


Abbildung 4.2.2.2.13: Übersicht über den beabsichtigten Verlauf der Reaktion

Tabelle 4.2.2.2.4.1 ist eine Übersicht der verschiedenen ^{31}P -NMR-spektroskopischen Kontrollmessungen der in Abbildung 4.2.2.2.13 gezeigten Umsetzungen zu entnehmen. Die Singulets mit den chemischen Verschiebung von 359.4 ppm, 350.5 ppm, 102.6 ppm und 65.5 ppm sind leicht zuzuordnen. Bei der Verbindung, die mit der chemischen Verschiebung von 350.5 ppm in Erscheinung tritt, handelt es sich um unverbrauchtes $(\text{Me}_2\text{PhSi})_2\text{C}=\text{PCl}$. Deren Sauerstoff-verbrücktes „Dimer“ (POP) wird im ^{31}P -NMR-Experiment mit der charakteristischen Verschiebung von 359 ppm beobachtet. Die Signale bei 102.6 ppm und 65.5 ppm sind aus der unter 4.2.2.2.3 diskutierten Umsetzung bekannt und wurden dort der ein- und zweifach germylierten Verbindung zugeordnet.

Die ^{31}P -NMR-spektroskopische Kontrolle der unter 4.2.2.2.3 erörterten Reaktion zeigt an, dass ein- und zweifach germylierte Verbindungen nebeneinander vorliegen und eine Trennung der beiden Spezies aus den dort angeführten Gründen nicht vorgenommen werden konnte. Dies bedeutet zunächst, dass bei der Zugabe von *P*-Chlor-bis(dimethylphenylsilyl)methylenphosphan zu der Reaktionsmischung zwei potenzielle Reaktionspartner zur Verfügung stehen.

Das reaktive Verhalten der einfach germylierten Verbindung, Trimethylgermylamino-di-*tert*-butylphosphan, ist im Rahmen der vorliegenden Arbeit bereits untersucht und unter 4.2.2.2.2 besprochen worden. Hierbei wurden zwei Dubletts von Dubletts im ^{31}P -NMR-Experiment beobachtet: eines mit

den chemischen Verschiebungen von 368.8 ppm und 53.4 ppm und einer $^2J_{(PP)}$ -Kopplung von 52.3 Hz (PNP-Verknüpfung) und eines mit den chemischen Verschiebungen von 325.5 ppm und 76.5 ppm sowie einer $^1J_{(PP)}$ -Kopplung von 173.1 Hz (PPN-Verknüpfung).

Der Wechsel des Chlorphosphaalkens von $(Me_3Si)_2C=PCl$ zu $(Me_2PhSi)_2C=PCl$ wurde in der Hauptsache deswegen durchgeführt, weil sich die Einführung der Phenylgruppen zum einen in Form einer selektiveren Reaktionsfähigkeit bemerkbar machen^[102] und zum anderen, weil die Dimethylphenylsilyl-Gruppe die Kristallisationsfähigkeit einiger Verbindungen erhöht hat^[103, 174].

Für die in Abbildung 4.2.2.2.13 skizzierte Umsetzung werden zwei Dubletts von Dubletts beobachtet, die in einem ähnlichen Verschiebungsbereich liegen wie für die Reaktion zwischen $(Me_3Si)_2C=PCl$ und $^tBu_2PN(H)-GeMe_3$: eines mit den chemischen Verschiebungen von 364.9 ppm und 58.3 ppm sowie mit einer $^2J_{(PP)}$ -Kopplung von 31 Hz und eines mit den Verschiebungen von 361.9 ppm und 56.4 ppm sowie mit einer $^2J_{(PP)}$ -Kopplung von 28 Hz. R. BîRZOI^[87] (Abbildung 4.2.2.7.3 sowie der darauf folgende Text) zeigte in ihrer Arbeit, dass sterisch anspruchsvolle Reste am verbrückenden Stickstoff zum Auftreten verschiedener Rotamere der PNP- Liganden führen können. Bei dem hier verwendeten System handelt es sich nicht um eines mit sterisch anspruchsvollen Substituenten am Stickstoff. Jedoch trägt der Phosphanyl-Phosphor hier zwei *tert*-Butylgruppen und für die Dimethylphenylsilylgruppe werden elektronische Effekte diskutiert, die die Kristallisationsfähigkeit verbessern. Somit erscheint die Annahme, dass es sich bei den beobachteten Signalen um zwei Rotamere der PNP-verknüpfte Spezies aus der Reaktion von $^tBu_2PN(H)-GeMe_3$ und $(Me_2PhSi)_2C=PCl$ handelt, durchaus vernünftig. Die Tatsache, dass eins der Rotamere erst jeweils 24 Stunden nach der Zugabe des Chlorphosphaalkens (Tabelle 4.2.2.2.4.1: Verbrauch des Chlorphosphaalkens und Bildung des dd mit 364.9/ 58.3 ppm) gebildet wird, beide Rotamere jedoch über den gesamten Verlauf der NMR-Messung beobachtet und sogar eine Anreicherung eintritt, scheint die von A. RIECKE gefundenen Tendenzen über das reaktive Verhalten und die Beständigkeit der Folgeprodukte von $(Me_2PhSi)_2C=PCl$ zu bestätigen^[102].

Das Dublett von Dubletts mit den chemischen Verschiebungen von 333.2 ppm und 79.9 ppm sowie einer $^1J_{(PP)}$ -Kopplung von 180 Hz wird der PP-verknüpften Spezies zugeordnet. Die relative Intensität dieses Signals bleibt über die gesamte NMR-Titration im wesentlichen konstant. Anscheinend spielt die in Abbildung 4.2.2.2.8 und Abbildung 4.2.2.2.9 Nebenreaktion kaum eine Rolle. Ferner spricht die Tatsache, dass nur ein sehr kleiner Anteil des PP-verknüpften Isomers vorliegt für die Vermutung, dass bei tiefen Temperaturen der von SCHERER et al. vorgeschlagene Bildungsweg über das Bisgermylamin stattfindet (Weg A in Abbildung 4.2.2.2.11)^[85].

Ein weiteres Dublett von Dubletts wird am Ende der NMR-Titration unter Verbrauch des zweifach germylierten Amins gebildet. Es hat die chemischen Verschiebungen von 377.5 ppm und 53.9 ppm sowie eine $^2J_{(PP)}$ -Kopplung von 54 Hz. Hierbei handelt es sich vermutlich um das PNP-verknüpfte Produkt aus der Reaktion von „ $^t\text{Bu}_2\text{PN}(\text{GeMe}_3)_2$ “ und $(\text{Me}_2\text{PhSi})_2\text{C}=\text{PCl}$. Nicht erklärt werden kann, warum für diese Verbindung keine zwei Rotamere beobachtet werden.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass an den Vorgängen für die hier beschriebene NMR-Titration zwei unterschiedliche Spezies beteiligt waren: $^t\text{Bu}_2\text{PN}(\text{H})-\text{GeMe}_3$, welches in der Reaktion mit $(\text{Me}_2\text{PhSi})_2\text{C}=\text{PCl}$ zwei PNP-verknüpfte Rotamere bildete. Mit Vorsicht soll hier als zweifach germyliertes Produkt $^t\text{Bu}_2\text{PN}(\text{GeMe}_3)_2$ vorgeschlagen werden. Die chemischen Verschiebungen des Dubletts von Dubletts, das am Ende der NMR-Titration beobachtet werden kann, sprechen insbesondere unter Einbeziehung der Größe der Kopplungskonstanten eher für eine PNP-verknüpfte Spezies mit einer Trimethylgermyl-Gruppe am verbrückende Stickstoffatom als für eine PP-Verknüpfung.

Unklarheit besteht jedoch über die Herkunft der beiden Dubletts von Dubletts mit den chemischen Verschiebungen von 349.4 ppm und 61.5 sowie 348.3 ppm und 79.9 ppm. Beide weisen eine kleine PP-Kopplung von 7 Hz auf. Auffällig ist der Umstand, dass die chemischen Verschiebungen der jeweiligen Dubletthälften sehr nahe an denen der Ausgangsverbindungen liegen (350 ppm für $(\text{Me}_2\text{PhSi})_2\text{C}=\text{PCl}$ und 65.5 ppm für $^t\text{Bu}_2\text{PN}(\text{H})-\text{GeMe}_3$). Die geringe Größe der PP-Kopplungskonstante könnte ein Indiz dafür sein, dass eins der beiden Phosphoratome nicht mehr über ein freies Elektronenpaar verfügt. Die beiden Signale werden unmittelbar nach der ersten Zugabe des Chlorphosphaalkens in geringer Intensität beobachtet und verschwinden innerhalb der ersten 24 h vollständig. Nach der zweiten Zugabe des Chlorphosphaalkens treten sie erhöhter Intensität auf. Über den weiteren Verlauf der NMR-Titration nimmt ihre Intensität dann aber wieder ab. Die geringe Größe der PP-Kopplungskonstanten lässt eine schwache Wechselwirkung vermuteten. Der Anteil an oxidativ zersetztem Phosphor bleibt über die NMR-Titration nahezu konstant, ebenso wie die Menge an gebildetem POP. Signale im hohen Feld, die für Ausbildung zyklischer Strukturen sprechen könnten, treten ebenfalls nicht auf. Eine sehr spekulative Erklärungsmöglichkeit für das Auftreten der fraglichen Dubletts von Dubletts könnte darin bestehen, dass die Reaktion von $^t\text{Bu}_2\text{PN}(\text{H})-\text{GeMe}_3$ und $(\text{Me}_2\text{PhSi})_2\text{C}=\text{PCl}$ offensichtlich sehr langsam abläuft: bis zum vollständigen Verbrauch des Chlorphosphaalkens vergehen nach den ersten beiden Zugaben 24 h, nach der dritten Zugabe liegt $(\text{Me}_2\text{PhSi})_2\text{C}=\text{PCl}$ als Überschuss-Komponente vor. Denkbar wäre daher also die Vorstellung, dass das ^{31}P -NMR-Experiment

gewissermaßen die Beobachtung einer Zwischenverbindung zulässt, währenddessen eine Anlagerung des Phosphaalkens an das Germylamin und die Eliminierung von Trimethylchlorgerman unter Bildung der beiden rotameren PNPs stattfindet.

Es war leider nicht möglich, Bedingungen für eine selektivere Reaktionsführung zu finden, die die Bildung nur einer PNP-verknüpften Spezies gestattet hätte. Somit lässt sich feststellen, dass die Bildung von PNPs auf dem Wege der Trimethylchlorgerman-Abspaltung zwar prinzipiell möglich ist, und zwar auch für PNPs mit *tert*-Butyl-Gruppen am Phosphanyl-Phosphor, die Wahl der optimalen Bedingungen für einen selektiven Reaktionsverlauf jedoch eine im Rahmen dieser Arbeit nicht bewältigte Herausforderung darstellt.

Tabelle 4.2.2.2.4.1: Übersicht über die ^{31}P -NMR-spektroskopischen Kontrollmessungen

^{31}P -NMR 30 min nach 1. Zugabe von (Me_2PhSi) $_2\text{C}=\text{PCl}$ [ppm, $^xJ_{(\text{PP})}$,rel. I]	^{31}P -NMR 24 h nach 1. Zugabe von (Me_2PhSi) $_2\text{C}=\text{PCl}$ [ppm, $^xJ_{(\text{PP})}$,rel. I]	^{31}P -NMR 30 min nach 2. Zugabe von (Me_2PhSi) $_2\text{C}=\text{PCl}$ [ppm, $^xJ_{(\text{PP})}$,rel. I]	^{31}P -NMR 24 h nach 2. Zugabe von (Me_2PhSi) $_2\text{C}=\text{PCl}$ [ppm, $^xJ_{(\text{PP})}$,rel. I]	^{31}P -NMR 30 min nach 3. Zugabe von (Me_2PhSi) $_2\text{C}=\text{PCl}$ [ppm, $^xJ_{(\text{PP})}$,rel. I]
	364.9/ 58.3 31 Hz 0.9		364.9/ 58.3 31 Hz 2.5	377.5/ 53.9 54 Hz 0.4
361.1/ 56.4 28 Hz 0.3	361.1/ 56.4 28 Hz	361.1/ 56.4 28 Hz 0.9	361.1/ 56.4 28 Hz 3.3	361.1/ 56.4 28 Hz 3.3
	359.4 2.6	359.4 2..9	359.4 2.9	359.4 2.9
350.5 2.3		350.5 8.5		350.5 13.5
349.4/ 65.1 7 Hz 0.5		349.4/ 65.1 7 Hz 3.5	349.4/ 65.1 7 Hz 1.3	349.4/ 65.1 7 Hz 0.6
348.3/ 79.9 7 Hz 0.5		348.3/ 79.9 7 Hz 0.5	348.3/ 79.9 7 Hz 1.5	348.3/ 79.9 7 Hz 0.6
333.2/ 79.9 180 0.3	333.2/ 79.9 180 0.4	333.2/ 79.9 180 0.4	333.2/ 79.9 180 0.4	333.2/ 79.9 180 0.4
102.6 13.5	102.6 13..5	102.6 13.5	102.6 13.5	102.6 6.4
65.5 3.2	65.5 3.2	65.5 4.7	65.5 5.4	65.5 2.5

4.2.2.3 N-(Benzyl)diphenylphosphanylaminophosphaalkene

In den Arbeiten von R. BÎRZOI^[87] und D. LUNGU^[143] ist die Synthese der so genannten unsymmetrischen und C=P-ungesättigten PNP-Liganden (Abbildung 4.2.2.3.1) eingehend untersucht worden.

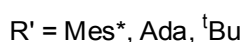
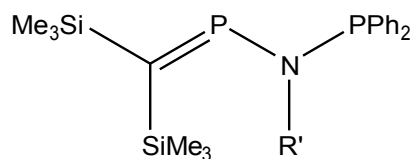


Abbildung 4.2.2.3.1:
unsymmetrische PNP-
Liganden nach D. LUNGU^[143]

Von besonderem Interesse ist dieser Liganden-Typ zum einen deshalb, weil sich innerhalb der letzten Jahre für Cr^{III}-haltige PNP-Liganden bedeutsame Anwendungen in der industriellen Katalyse ergeben haben^[145]. Zum anderen verfügen diese PNP-Liganden über Donor-Eigenschaften sowohl von seiten des Phosphaalken-Phosphors als auch von seiten des Phosphanyl-Phosphors. Daher lassen sie auf eine interessante und vielfältige Koordinationschemie hoffen. Die Arbeiten von D. LUNGU bestätigten diese Erwartungen^[99].

Die unsymmetrischen PNP-Liganden sind im Prinzip auf zwei Syntheserouten zugänglich. Der erste Weg beginnt mit der Darstellung eines 1-Aza-2-phosphaallyl-Anions, das bei tiefen Temperaturen mit einem Dialkyl- oder Diarylchlorphosphan umgesetzt wird^[1]. Die zweite Route verläuft über die Umsetzung eines lithiierten Aminophosphans mit einem Chlorphosphaalken^[143]. Beide Wege sollten also die gewünschten PNP-verknüpften Spezies unter Ausnutzung hohen Bildungsenthalpie von Lithiumchlorid (Abbildung 4.2.2.3.2) liefern.

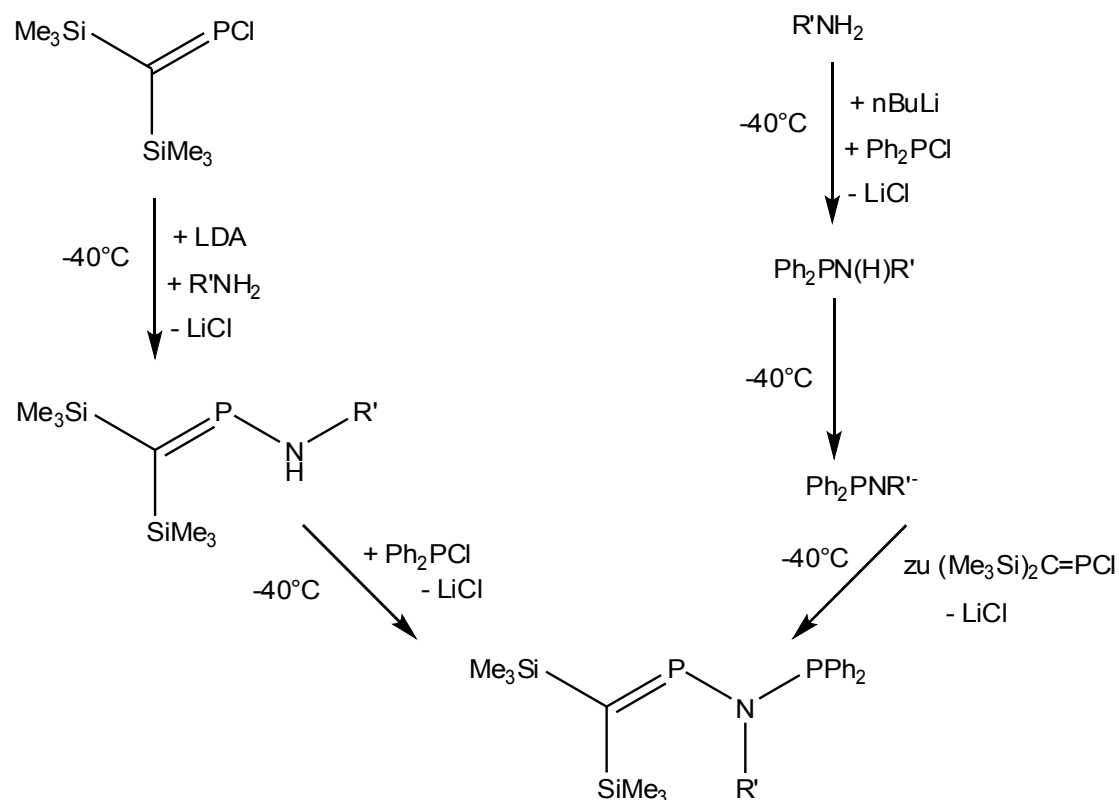


Abbildung 4.2.2.3.2: Mögliche Synthesewege zu unsymmetrischen PNPs

Alle bisher im Arbeitskreis DU MONT synthetisierten PNP-Liganden verfügen am verbrückenden Stickstoffatom über elektronische oder sterisch stabilisierende Substituenten^[87,143]. Eine Nebenschiene der vorliegenden Arbeit ist daher mit der Einführung der Benzylgruppe am verbrückenden Stickstoffatom befasst. Die Benzylgruppe ist eine in der organischen Chemie häufig verwendete und leicht zu entfernende Schutzgruppe, so dass möglicherweise auf diesem Wege Zugang zu sogenannten „nackten“ PNP-Liganden ohne Stabilisierung am Stickstoff erlangt werden kann.

Die Ausgangsverbindung für die *N*-(Benzyl)diphenylphosphanylamino-phosphaalkene ist *N*-(Benzyl)diphenylphosphanylamin. Diese Verbindung wird auf dem für Aminophosphate üblichen Wege der HCl -Eliminierung dargestellt^[146-148] aus kommerziell erhältlichem und destillativ gereinigtem Benzylamin und Diphenylchlorphosphan (Abbildung 4.2.2.3.3). Als Hilfsbase wird Triethylamin verwendet^[144].

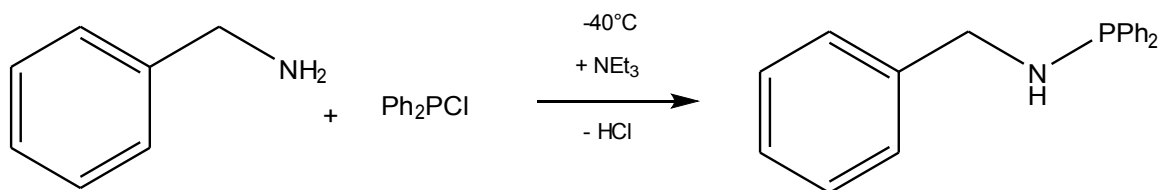
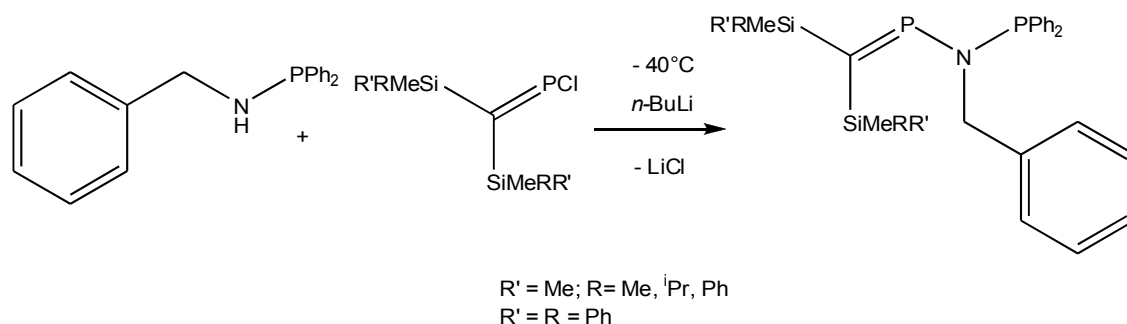


Abbildung 4.2.2.3.3: Darstellung von *N*-(Benzyl)diphenylphosphanylamin

Die Identifizierung der Zielverbindung gelingt über die ^{31}P -NMR-spektroskopische Zuordnung ($\delta = 43.1$ ppm) und die elementaranalytische Bestimmung des erhaltenen leicht gelblich gefärbten und unseres Wissens nicht literaturbekannten Öles.

4.2.2.4 Verschiedene Versuche zur Darstellung von *N*-(Benzyl)diphenylphosphanylaminophosphaalkenen



Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden die unsymmetrischen PNPs ausgehend von lithiiertem *N*-(Benzyl)diphenylphosphanylamin synthetisiert. Die Lithiierung des Aminophosphans wird mit $n\text{-BuLi}$ bei -40°C durchgeführt. Da lithiierte Verbindungen in der Regel nicht sehr stabil sind, wird das Anion in situ bereitet und nach ^{31}P -NMR-spektroskopischer Reaktionskontrolle zu einer Lösung des entsprechenden Chlorphosphaalkens gegeben. Die ^{31}P -NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle der Lithiierungsreaktion zeigt den vollständigen Umsatz der Ausgangsverbindung an: das Signal der Ausgangsverbindung bei 43.2 ppm verschwindet vollständig zugunsten eines mit der chemischen Verschiebung von 57.2 ppm.

Die Verknüpfungsreaktion wird unter Vorlage des Chlorphosphaalkens in einem unpolaren

Lösungsmittel durchgeführt. Beide Reaktionsschritte – sowohl die Lithiierung als auch die Kopplungsreaktion – sind nach einer Stunde Reaktionszeit quantitativ verlaufen.

Die Umsetzung von lithiiertem *N*-(Benzyl)diphenylphosphanylamin mit *P*-Chlor-bis(trimethylsilyl)methylenphosphan verläuft in selektiver und quantitativer Reaktion. Die ^{31}P -NMR-spektroskopische Kontrollmessung zeigt das für eine Verbindung mit zwei magnetisch nicht äquivalenten Phosphor-Atomen erwartete Kopplungsmuster mit einem Dublett von Dubletts. Der Phosphaalken-Phosphor erzeugt eine Resonanz im tiefen Feld bei 349.3 ppm, die gegenüber dem Edukt um etwa 5 ppm tieffeldverschoben ist. Der Phosphanylphosphor tritt im hohen Feld bei 59.4 ppm in Erscheinung und ist gegenüber der Ausgangsverbindung um etwa 15 ppm ins tiefere Feld verschoben. Die $^2J_{(\text{PP})}$ -Kopplungskonstante liegt bei 39.4 Hz. Sowohl die Lage der Resonanzen als auch die Größe der Kopplungskonstanten liegen in den bei D. LUNGU^[143] beobachteten Bereichen.

Die Umsetzung des lithiierten Aminophosphans mit *P*-Chlor-bis(dimethylisopropylsilyl)methylenphosphan wird in Analogie zu der zuvor beschriebenen Reaktion durchgeführt. Die Reaktionslösung der Kopplungsreaktion weist mehrere Signale auf.

Bei der Verbindung mit der chemischen Verschiebung von 352.2 ppm handelt es sich um das sauerstoffverbrückte Bisphosphaalken, das vermutlich durch den unbeabsichtigten Eintrag von Feuchtigkeit als Hydrolyseprodukt des Phosphaalkens entsteht.

Mit einer vergleichsweise hohen relativen Intensität wird das Signal des Chlorphosphaalkens bei 342.1 ppm beobachtet.

Für das mutmaßliche PNP-gekoppelte Produkt werden im fraglichen Verschiebungsbereich sowohl ein Dublett von Dubletts beobachtet (350.7 ppm und 59.6 ppm mit einer $^2J_{(\text{PP})}$ -Kopplung von 41.3 Hz) als auch zwei stark verbreiterte Singulets mit den chemischen Verschiebungen von 346.1 ppm und 42.8 ppm. Die Signalverbreiterung spricht möglicherweise für eine Korrespondenz der beiden Resonanzen über eine PP-Kopplung. Bei *P*-Chlor-bis(dimethylisopropylsilyl)methylen handelt es sich um das sterisch anspruchsvollste der in dieser Versuchsreihe verwendeten Chlorphosphaalkene, so dass mit einiger Wahrscheinlichkeit zwei Rotamere vorliegen. Bei dem Versuch die Reaktionsprodukte durch Umkristallisation zu reinigen, trat eine oxidative Zersetzung des Rohproduktes auf.

Die Reaktion des lithiierten Aminophosphans mit *P*-Chlor-bis(dimethylphenylsilyl)methylenphosphan wird unter den bisher beschriebenen Bedingungen durchgeführt. Das Hauptprodukt ist

nach ^{31}P -NMR-spektroskopischer Kontrollmessung unverbrauchtes Chlorphosphaalken, das anhand seiner charakteristischen chemischen Verschiebung von 349.5 ppm identifiziert wird.

Im Phosphaalkenbereich treten noch weitere Resonanzen auf: zwei Signale mit einem Linienabstand von 93.5 Hz bei 358.2 ppm und zwei Signale mit einem Linienabstand von 139.2 Hz bei 344.3 ppm. Die aufgeführten Linienabständen sind für $^2J_{(\text{PP})}$ -Kopplungen in unsymmetrischen PNPs als sehr groß anzusehen. Hinzu kommt, dass im Phosphanyl-Bereich nur ein scharfes Signal bei 58.8 ppm beobachtet wird. Eine dublettartige Signal-Korrespondenz, wie für die Umsetzungen des lithiierten Aminophosphans mit *P*-Chlor-bis-(dimethylisopropylsilyl)methylenphosphan bzw. *P*-Chlor-bis-(trimethylsilyl)methylenphosphan beschrieben, liegt also vermutlich nicht vor. Die Lage der Resonanz ist sehr ähnlich der des lithiierten Aminophosphans.

A. RIECKE beobachtet zu einem späteren Zeitpunkt in ihrer Arbeit, dass Kopplungsreaktionen mit *P*-Chlor-bis[dimethyl(phenyl)silyl]methylenphosphan meistens dann erfolgreich zu verlaufen scheinen, wenn das Chlorphosphaalken zum Anion gegeben wird^[149].

Eine Wiederholung der Umsetzung mit umgekehrter Zugabe der Reagenzien wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt.

Bei der unter den bisherigen Versuchsbedingungen durchgeführten Umsetzung von lithiiertem *N*-(Benzyl)diphenylphosphinamin mit *P*-Chlor-bis(methyldiphenylsilyl)methylenphosphan wird neben den Signalen der Edukte und denen des sauerstoffverbrückten Bisphosphaalkens auch das gewünschte Kopplungsmuster eines Dubletts von Dubletts mit den folgenden chemischen Verschiebungen und sehr geringen relativen Intensitäten beobachtet: 357.5 ppm und 59.0 ppm. Die Größe der Kopplung zwischen den beiden inäquivalenten Phosphor-Atomen beträgt 45.7 Hz.

Eine Anreicherung dieser Spezies über Umkristallisationsversuche gelang nicht.

4.2.2.5 Orientierende Versuche zur Komplexierung von *N*-(Benzyl)diphenylphosphanyl-[bis(trimethylsilyl)methylenphosphan]

4.2.2.5.1 Überblick

Die Untersuchung der Koordinationschemie von Phosphaalkenen ist in der Vergangenheit eingehend untersucht worden^[150-155]. Das besondere Interesse an dieser Chemie liegt in der einzigartigen elektronischen Struktur der Phosphaalkene begründet. Der Vergleich von $\sigma^3\lambda^2$ -

Phosphor mit den analogen C=C-Doppelbindungen liegt aufgrund der Isolobalbeziehung von P und dem CH-Fragment natürliche nahe. Allerdings ist bekannt dass Phosphor nur ungern sp und sp²-Hybridisierungen eingeht^[156].

Diese Eigenheiten in der elektronischen Struktur spiegeln sich in den experimentellen Befunden wider. So fällt beispielweise beim Vergleich zwischen den Phosphaalkenen und ihren C-analogen Verbindungen, den Alkenen, auf, dass der Winkel zwischen den Substituenten am Phosphor und Kohlenstoff mit etwa 100° sehr viel kleiner ist als bei den konventionellen C- und N-Systemen (rund 120°).

Weiterhin sollten die Elektronegativitätsverhältnisse in Betracht gezogen werden, um das reaktive Verhalten in der Reihe C=C, C=N und C=P besser verstehen zu können. Orientiert man sich an der Pauling-Skala, ist Phosphor das elektropositivste dieser drei Elemente^[157]. Die geringe Elektronegativitätsdifferenz zwischen Phosphor und Kohlenstoff führt zu einer geringen P(δ^+)-C(δ^-) Polarisierung der P-C- σ -Bindung. MICHL et al. schlossen aus ihren UV-Absorptionsuntersuchungen an Phosphinen, dass die π -Elektronegativität von Phosphor deutlich über der von Kohlenstoff liegt^[158]. Zusammenfassend ist somit festzustellen, dass für den Phosphaalken-Phosphor σ -Donor aber π -Akzeptor-Eigenschaften zu erwarten sind. Dieses einzigartige Zusammenspiel wirkt sich in seiner Summe dahingehend aus, dass das π -System als weitestgehend unpolar erscheint und somit den Vergleich von niedrigkoordiniertem Phosphor als „carbon copy“^[20] betont.

In den Phosphaalkenen trägt der Phosphor immer noch eine beträchtliche positive Ladung. Über NBO-Berechnungen von NYULÁSZI et al. am Modellsystem HP=CH₂ (B3PW91/6-311++G(3df,2p)) lassen sich die Ladungsverhältnisse quantifizieren: im Ergebnis beträgt die positive Ladung am Phosphor +0.42 e. In HN=CH₂ ist die Größe der negativen Ladung am Stickstoff mit -0.59 e beziffert. Die P=C- π -Doppelbindung ist um etwa 20 kcal/mol weniger stabil als die olefinische C=C-Doppelbindung^[159,160].

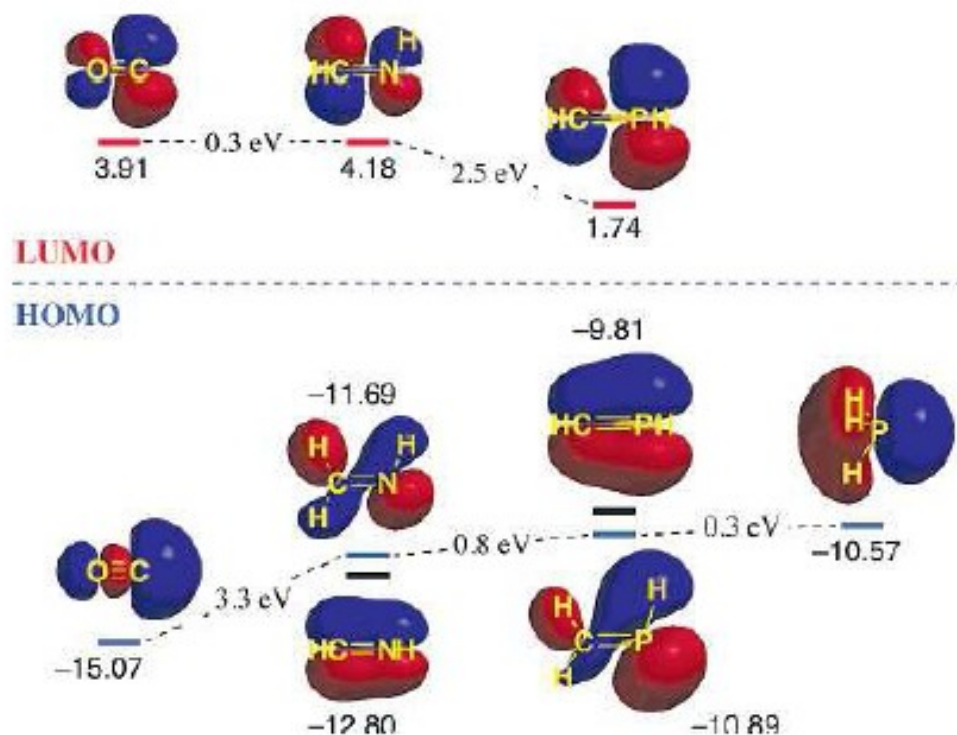


Abbildung 4.2.2.5.1: Schematische Darstellung der Grenzorbitale von $\text{C}\equiv\text{O}$, $\text{H}_2\text{C}=\text{NH}$, $\text{H}_2\text{C}=\text{PH}$ und H_3P . Die Lage der Grenzorbitale wurde anhand von *ab initio* MO-Berechnungen geschätzt.

Abbildung 4.2.2.5.1 vergleicht die Lage der Grenzorbitale von Kohlenstoffmonoxid, Imin, Phosphaacetylen und Phosphin. Es fällt auf, dass das π^* -Orbital der $\text{P}=\text{C}$ -Doppelbindung deutlich unter dem der $\text{C}\equiv\text{O}$ - und $\text{C}=\text{N}$ -Bindungen liegt. Betrachtet man hingegen die Lage des nicht bindenden Orbitals unter Einbeziehung des freien Elektronenpaares am Phosphor, stellt man fest, dass es energetisch relativ hoch angesiedelt ist und in der Nähe des Phosphins liegt^[137,109,116,123,130].

Gerade in der Koordinationschemie mit Übergangsmetallen sollten sich Phosphaalkene über σ -Donor und π -Rückbindungen als besonders geeignet erweisen. Insbesondere im Hinblick auf die niederenergetische Lage des π^* -Orbitals wird ein hoher π -Rückbindungsanteil erwartet, der zu einzigartigen Strukturen und Reaktivitäten der Phosphaalkene führen sollte.

Abbildung 4.2.2.5.2 zeigt die gängigsten Bindungsmodi für Phosphaalkene-Komplexe (von links nach rechts: Phosphan-artig, Alken-artig und eine Kombination aus beiden Arten).

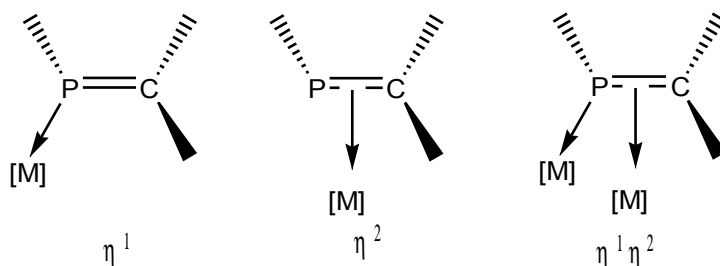


Abbildung 4.2.2.5.2: Einige Beispiele für Phosphaalken-Komplexe

STELZER hat die in Abbildung 4.2.2.5.3 gezeigten zweizähligen gemischten Phosphaalken-Phosphin-Komplexe veröffentlicht^[161,131].

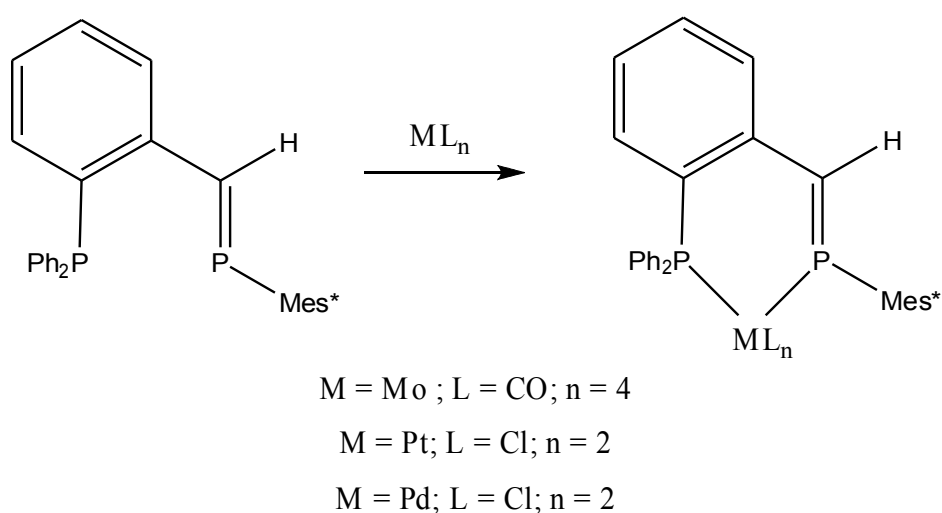


Abbildung 4.2.2.5.3: STELZER Phosphaalken-Phosphin-Komplex^[161,131]

YOSHIFUJIs 1,3-Diphosphapropene verhalten sich Metallen wie Wolfram, Platin und Palladium gegenüber als ein- oder zweizählige Chelat-Liganden. Die Platin- und Palladium-Komplexe erweisen sich als hydrolyseempfindlich^[162,163] (Abbildung 4.2.2.5.4).

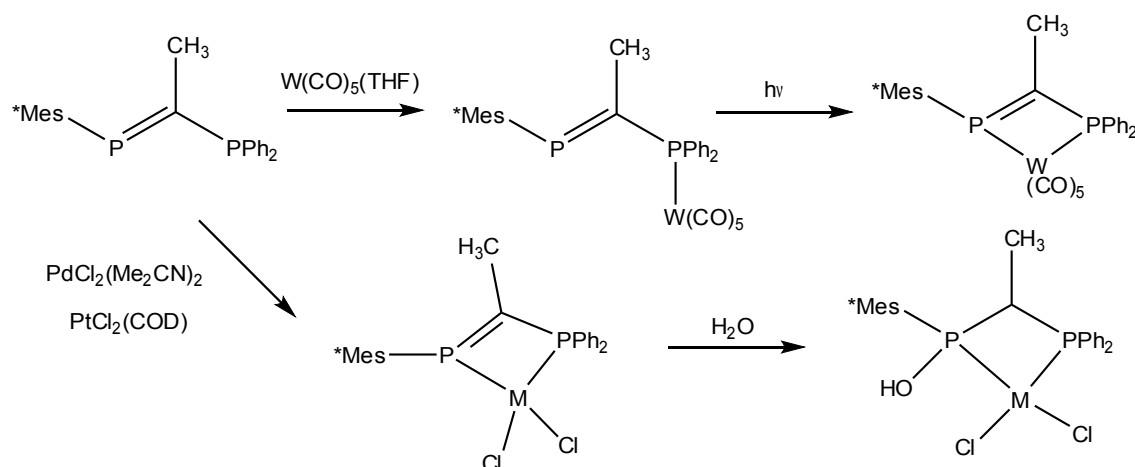


Abbildung 4.2.2.5.4: Koordinationschemie von YOSHIFUJIs 1,3-Diphosphapropenes^[163,164]

Anwendungen in homogener Katalyse

Phosphaalkene, die über keine kinetische Stabilisierung verfügen, sind meist zu reaktiv, um als Liganden Verwendung zu finden. Als geeignete Moleküle für koordinationschemische Betrachtungen finden Vertreter von 1,2-substituierten 3,4-Diphosphinidencyclobutenen Anwendung. Die Arbeitsgruppe von YOSHIFUJI hat in diesem Zusammenhang wichtige Pionierarbeit geleistet. Dort wurde erstmalig die Kupplungsreaktion zwischen *para*-Bromnitrobenzol und Trimethylsilylacetylen in Anwesenheit von CuI und NEt₃ untersucht^[164]. Die von YOSHIFUJI verwendeten Katalysatoren erwiesen sich in diesem Falle als weitaus weniger effizient als das klassische [PdCl₂(PPh₃)₂].

YOSHIFUJIs 1,2-Diaryl-3,4-diphosphinidincyclobuten-Liganden (DBCY-Y)^[165-170] oder BROOKHARTs Phosphaalken-Imin-Liganden^[112,113,171] finden Anwendung in der industriellen Katalyse, beispielsweise in der Ethylen-Polymerisation.

Ähnlich wie ihre Diimin-Palladium-Analoga zeigten auch PdMe₂ keine katalytische Aktivität. Ihre kationischen Monomethylentsprechungen hingegen wiesen gute Reaktivitäten auf. Die Monomethylkomplexe werden durch die Umsetzung mit H(OEt₂)₂BAR₄ (Ar = 3,5-(CF₃)₂C₆H₃) in situ generiert. Die katalytische Aktivität hängt von Substitutionsmuster des Cyclobutenringes ab. Mit Phenylringen an Cyclobutengrundgerüst (**I**) wurden die besten Resultate erzielt. BROOKHARTs kationischer Palladium-Komplex (**II**) bewährt sich mit guten Ergebnissen in der Oligomerisation von Ethen^[139].

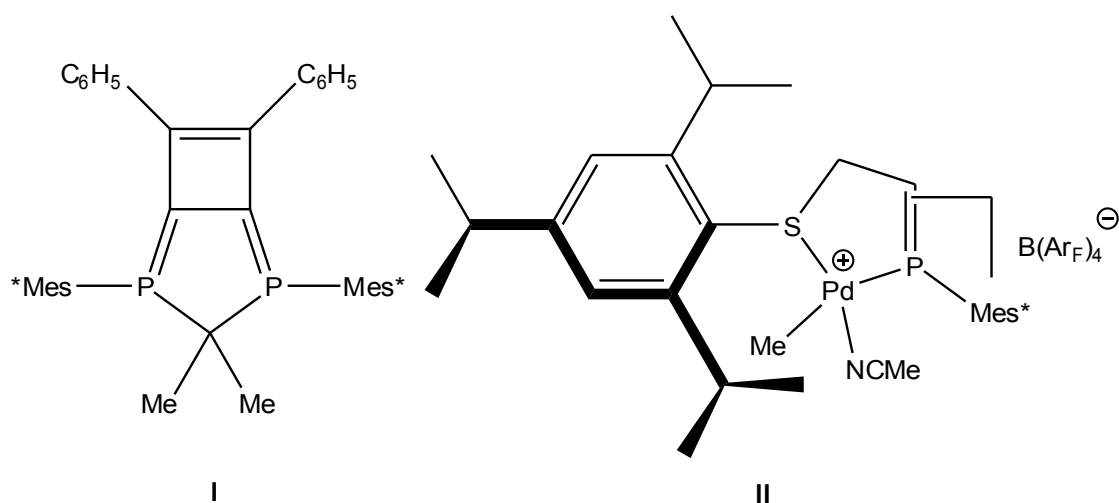


Abbildung 4.2.2.5.5: Katalysatoren zur Polymerisation von Ethen

Eine bedeutsame Anwendung von DBCB-Y-Liganden in der homogenen Katalyse ist die Umwandlung von Allylalkoholen C- oder N-allylierte Produkte. Diese Methode ist als TSUJI-TROST-Reaktion bekannt und findet eine weitgefächerte Anwendung in der organischen Synthesechemie^[172,173].

4.2.2.5.2 Komplexe von P-Phosphanylaminophosphaalkenen mit Metallen der Gruppe X

Bis zu den Arbeiten von D. LUNGU waren nur wenige zweizählige Organophosphorkomplexe mit Metallen der Gruppe 10 bekannt, die sowohl ein ungesättigtes sp^2 -hybridisiertes Phosphor-Atom als auch konventionellen, gesättigten Phosphanylphosphor enthielten^[161,163]. In den meisten einschlägigen Literaturstellen werden vornehmlich Komplexe von Bis(diphenylphosphino)-liganden^[105, 110] und nur vereinzelt auch Phosphaalken-Komplexe^[117, 120] behandelt.

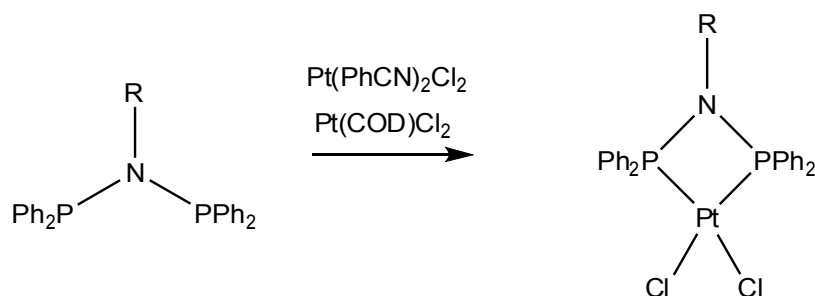


Abbildung 4.2.2.5.6: PtCl_2 -Komplexe der klassischen PNP-Liganden^[105, 110, 111]

Aus der Umsetzung von YOSHIFUJIs DPCB-Liganden mit $\text{Pt(PhCN)}_2\text{Cl}_2$ wird mit 19%iger Ausbeute das erwartete Produkt isoliert^[115].

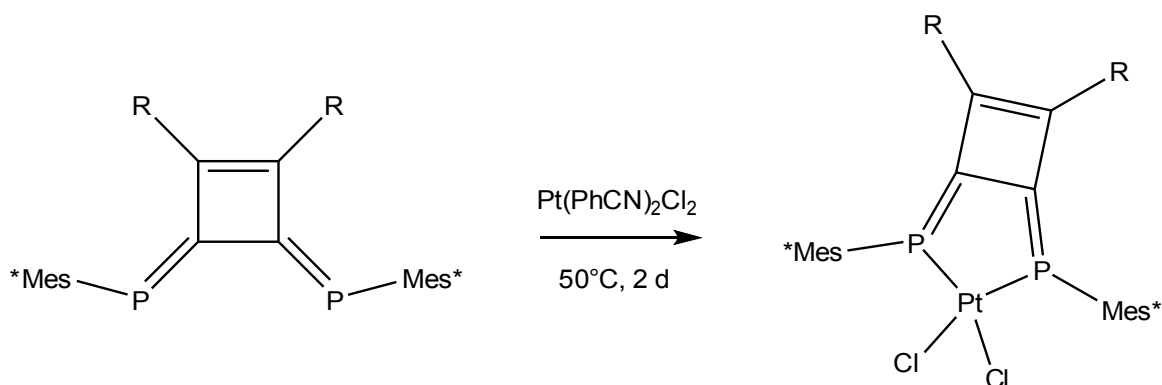


Abbildung 4.2.2.5.7: Umsetzung von DPCB-Liganden mit Pt(II) nach YOSHIFUJI^[115]

P-Phosphanylamino-phosphaalkene vereinen die Donor-Eigenschaften von Phosphaalkenen und tertiären Phosphinen in einem Molekül und ließen daher eine spannende und neuartige Komplexchemie erwarten.

Ursprünglich wurde von D. LUNGU erwartet, dass der elektronegative Substituent am verbrückenden Stickstoff der *P*-Phosphanylamino-phosphaalkene die π -Akzeptor-Eigenschaften der $\text{P}=\text{C}$ -Doppelbindung behindert^[112, 113, 171, 156]. Die klassischen PNP-Liganden erzeugen in der Reaktion mit Pt(II) -Substraten die monomolekularen Spezies LPtCl_2 ^[105, 110, 111].

Initial wurde für die von D. LUNGU^[143] entwickelten einfach P=C-ungesättigten PNPs der Phosphanylamino-phosphaalkene eine η^1 -Koordination beider Phosphor-Atome erwartet (Typ **I** in Abbildung 4.2.2.5.8). Alternativ stellte die η^2 -P,C-Koordination nach Typ **II** in Abbildung 4.2.2.5.8 eine weitere plausible Koordinationsmöglichkeit dar. Die ^{31}P -NMR-spektroskopischen Untersuchungen der Umsetzungen von Phosphanylamino-Phosphaalkenen mit $\text{Pt}(\text{COD})\text{Cl}_2$ wiesen sehr große Koordinationsverschiebungen mit mehreren AX-Mustern auf, so dass die so eben beschriebene η^2 -P,C-Koordination zu einem 1:1-Komplex geführt zu haben schien. Eine Isolierung dieses Komplexes gelang jedoch nicht. Stattdessen wurden die neuartigen Komplexe vom Typ **III** in Abbildung 4.2.2.5.8 isoliert.

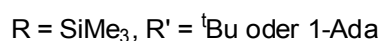
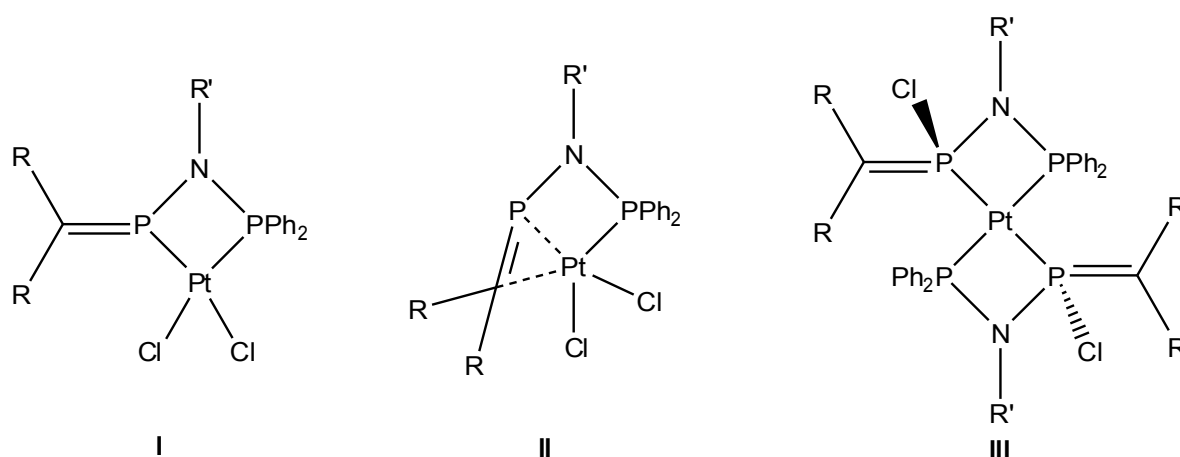
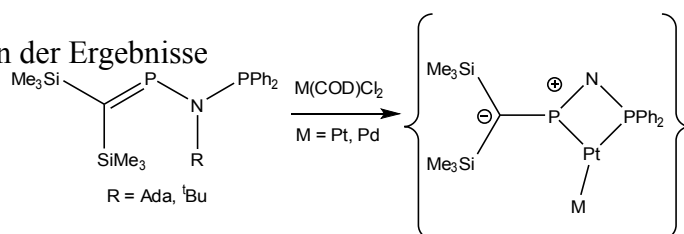


Abbildung 4.2.2.5.8: Ursprüngliche erwartete und tatsächliche beobachtete Koordinationsmodi von Phosphanylamino-Phosphaalkenen in Platin-Komplexen

Im Endprodukt der in gezeigten Abbildung 4.2.2.5.9 Reaktionsfolge weisen beide Phosphaalken-Phosphoratome eine Bindung zu einem Chloratom auf. Dieses Phosphor-Atom verhält sich gegenüber dem Metall als σ -Donor und gegenüber dem Chloratom als σ -Akzeptor. Der Phosphaalkenphosphor ist also in einer carbenähnlichen Reaktion in die M-Cl-Bindung insertiert worden. Dieses carbenoide Verhalten ist aus der Koordinationschemie von Iminophosphinen $\text{RP}=\text{NR}'$ wohl bekannt, stellt in der Phosphaalken-Chemie ein Novum dar.

4 Diskussion der Ergebnisse



101

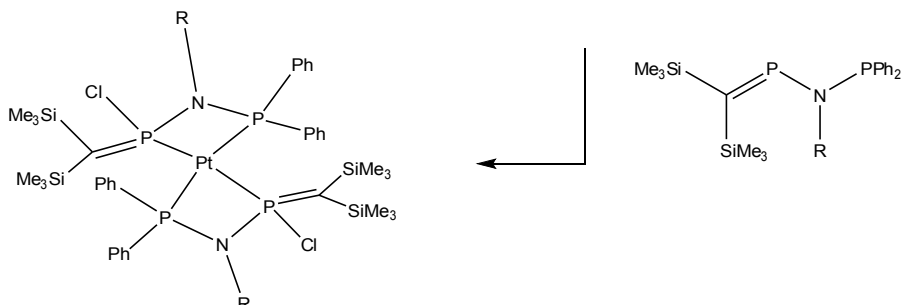


Abbildung 4.2.2.5.9: Reaktionen von P-Phosphanylamino phosphalkenen mit $M\text{Cl}_2(\text{COD})$ nach D. LUNGU^[143]

Der 2:1-Komplex (Typ **III**) aus Abbildung 4.2.2.5.8 entsteht unter formalen Gesichtspunkten durch die Wanderung von Chloratomen resp. Chloridionen vom Platin- zum Phosphor-Atom, wobei negative Alkyliden-Funktionen entstehen. Diese negative Alkyliden-Funktion kommt formal durch die Anlagerung eines Chloridions an den Phosphaalken-Phosphor des in der Reaktion eingesetzten PNP-Liganden zustande (Abbildung 4.2.2.5.10).

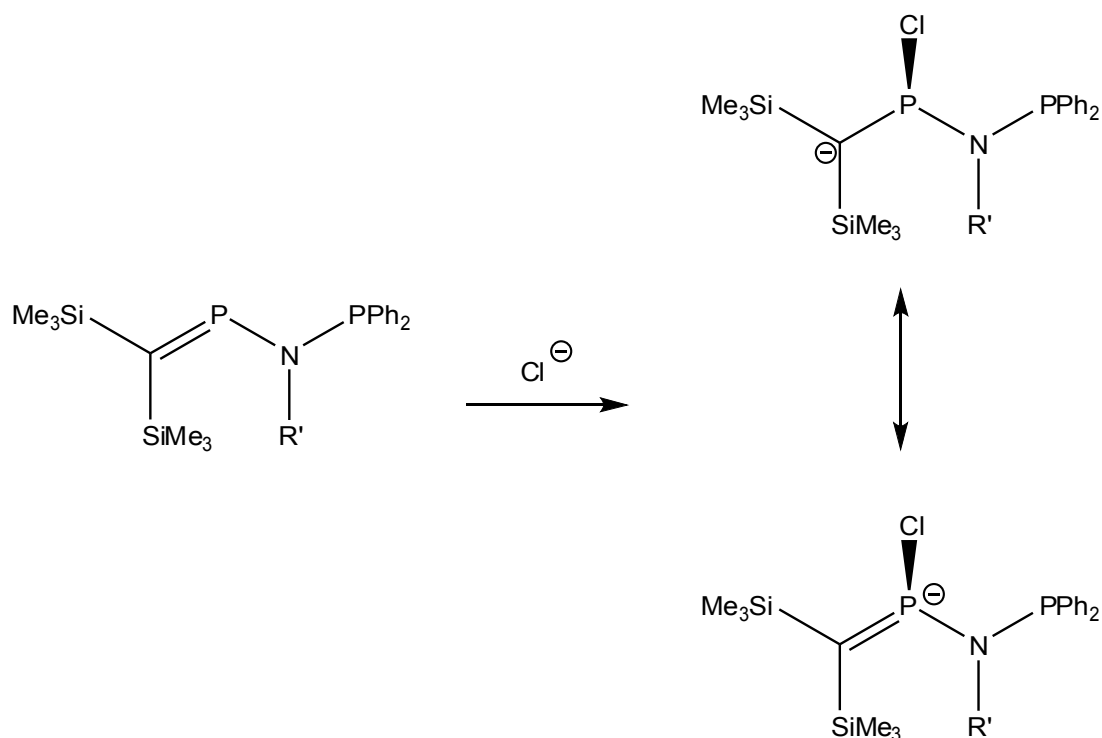


Abbildung 4.2.2.5.10: Ausbildung einer Alkyliden-Funktion durch Chloridionen-Anlagerung

Abbildung 4.2.2.5.11 zeigt eine Übersicht der möglichen Chlorotropie-Gleichgewichte in Pt(II) -Komplexen. Bei den Schritten **1** und **2** sollte es sich prinzipiell betrachtet um reversible Vorgänge handeln, die am Übergangsmetall jedoch eine Koordinationslücke eröffnen. Daher können sich entweder polymere Strukturen ausbilden, die über Chlorbrücken miteinander verbunden sind (Weg **3**). Eine weitere Reaktionsmöglichkeit besteht natürlich in der Ausbildung der beobachteten 2:1-Komplexe (Weg **4**).

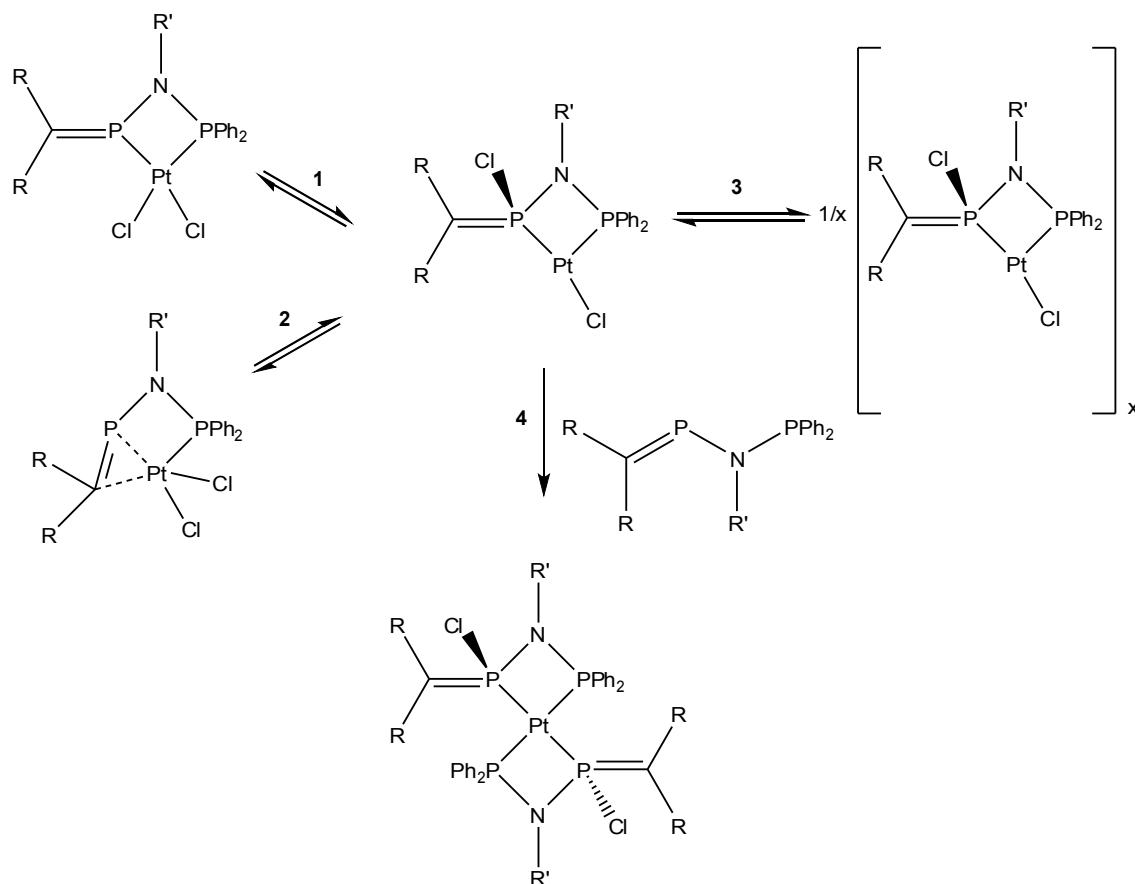


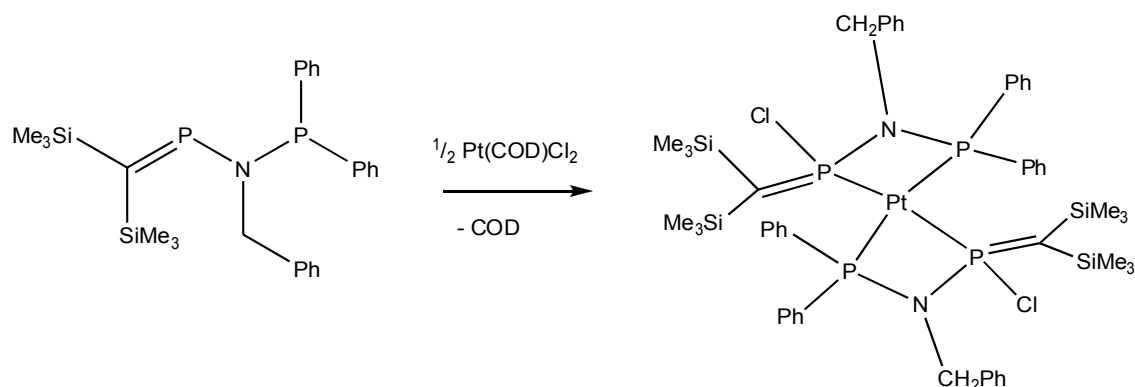
Abbildung 4.2.2.5.11: Vorschläge für die Chlorotropie-Gleichgewichte an Platin(II)

4.2.2.5.3 Versuchte Komplexierung von *N*-(Benzyl)diphenylphosphanyl[bis(trimethylsilyl)-methylenphosphan] mit SnCl₂

Die Komplexierung von *N*-(Benzyl)diphenylphosphanyl-[bis(trimethylsilyl)-methylenphosphan] mit SnCl₂ wird im stöchiometrischen Verhältnis 1:1 bei Raumtemperatur in Dichlormethan ausprobiert. Nach 24 Stunden wird eine ³¹P-NMR-spektroskopische Kontrollmessung durchgeführt, die lediglich das Signal des Eduktes aufweist. Gelindes Erwärmen bewirkt keine Veränderung des Befundes.

Ein Niederschlag, der auf die Bildung eines im verwendeten Lösungsmittel nicht löslichen Komplexes schließen lassen könnte, wird nicht beobachtet.

4.2.2.5.4 Komplexierung von *N*-(Benzyl)diphenylphosphanyl[bis(trimethylsilyl)methylenphosphan] mit $\text{PtCl}_2(\text{COD})$



Die Komplexierung von *N*-(Benzyl)diphenylphosphanyl-[bis(trimethylsilyl)methylenphosphan] mit $\text{Pt}(\text{COD})\text{Cl}_2$ wird im stöchiometrischen Verhältnis 1:1 bei Raumtemperatur in Dichlormethan unter Vorlage des PNP-Liganden durchgeführt. Innerhalb von 30 Minuten nach Zugabe des Platinkomplexes tritt ein Farbwechsel der zuvor fahlgelben Lösung nach dunkelorange ein.

Nach einer Stunde wird eine ^{31}P -NMR-spektroskopische Kontrollmessung durchgeführt. Diese Messung zeigt einen vollständigen Umsatz des Eduktes an: das dem PNP-Liganden zugeordnete Dublett von Dubletts ist nicht mehr zu beobachten, stattdessen erscheint mit einer deutlichen Hochfeldverschiebung ein Dublett von Dubletts mit den chemischen Verschiebungen von 63.5 ppm und 17.9 ppm. Die Größe der $^2J_{(\text{PP})}$ -Kopplungskonstante hat sich von 39.8 Hz auf 40.8 Hz gering gradig geändert. Beide Teile des Dublett von Dubletts weisen im ^{31}P -NMR-Experiment Platinsatelliten auf, die über die Kopplungskonstante des Dubletts von Dubletts miteinander in Korrespondenz stehen. Das Signal bei 63.5 ppm weist eine $^1J_{(\text{PPt})}$ -Kopplungskonstante von 3800 Hz auf, die im höheren Feld liegende Resonanz eine $^1J_{(\text{PPt})}$ -Kopplungskonstante von 3276 Hz.

Nach 2 Tagen der Aufbewahrung bei -20°C sind aus der Reaktionslösung orange dünne nadelartige Kristalle ausgefallen, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet sind.

Die Kristalldaten zeigen, dass in Analogie zu den Umsetzungen von D. LUNGU^[143] ein 2:1-Komplex gebildet worden ist, dessen Phosphaalken-Phosphoratome Bindungen zu Chloratomen aufweisen. Der Mechanismus der Bildung des 2:1-Komplexes ist unter 4.2.2.5.2 beschrieben und dort diskutiert worden. Ob das aufgenommene ^{31}P -NMR-Spektrum zu dem intermediär gebildeten 1:1-Komplex gehört oder aber zu dem mittels Röntgenstrukturanalyse untersuchten 2:1-Komplex

konnte nicht geklärt werden, da zu wenig Kristalle zur Verfügung standen, um eine weiterführende NMR-spektroskopische Untersuchung zu gestatten.

Anhand der kristallographischen Analyse der orangen Kristalle lässt sich feststellen, dass es sich um einen Komplex der Zusammensetzung $[\text{PtCl}_2(\text{PNP})_2]$ handelt. Der Komplex kristallisiert im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe P-1 und weist ein Inversionszentrum auf. Platin als Zentralatom dieses Komplexes verfügt über eine tetragonale Koordinationsumgebung. Die beiden Chloratome, die an den Phosphaalken-Phosphor gebunden sind, sind *trans*-ständig zueinander und weisen zudem *anti*-Orientierung auf. Die Molekülstruktur ist Abbildung 4.2.2.5.12 zu entnehmen.

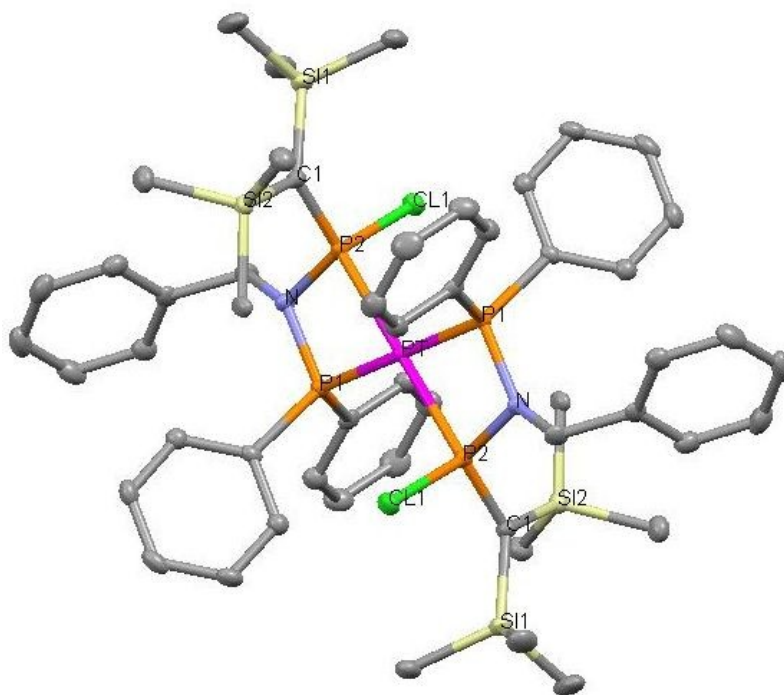


Abbildung 4.2.2.5.12: Kristallstrukturanalyse des 2:1-Komplexes aus der 1:1-Reaktion von *N*-(Benzyl)diphenylphosphanyl[bis(trimethylsilyl)methylenphosphan] mit $\text{Pt}(\text{COD})\text{Cl}_2$; ausgewählte Bindungslängen und -winkel Pt-P(2)#1 2.3456(6); Pt-P(2) 2.3456(6); Pt-P(1) 2.2979(5); Pt-P(1)#1 2.2979(5); P(2)-C(1) 1.675(2); P(1)-N 1.6872(16); Cl(1)-P(2) 2.1033(7); P(2)-N 1.7371(16); P(1)#1-Pt-P(1) 180.0; P(1)#1-Pt-P(2)#1 70.63(2); P(1)-Pt-P(2)#1 109.37(2); P(1)#1-Pt-P(2) 109.37(2); P(1)-Pt-P(2) 70.63(2); P(2)#1-Pt-P(2) 180.0

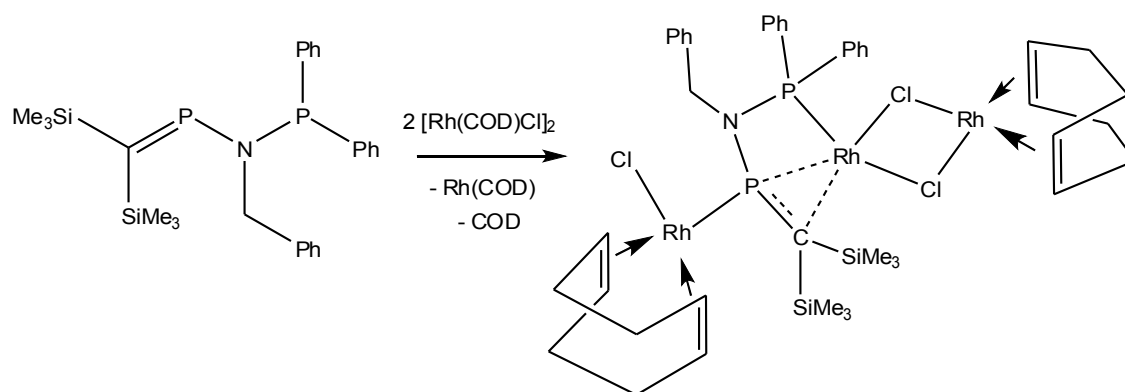
Tabelle 4.2.2.5.4.1 listet den im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Komplex mit der analogen

Verbindung von D. LUNGU^[143] mit der Adamantylgruppe am verbrückenden Stickstoff auf. Wie der tabellarische Gegenüberstellung zu entnehmen ist, bewirkt die Einführung der Benzylgruppe nur sehr geringgradige Unterschiede in Bindungslängen und -winkel.

Tabelle 4.2.2.5.4.1: Vergleich ausgewählter Bindungslängen und -winkel des eigenen Pt-Komplexes und dem von D. LUNGU^[143]

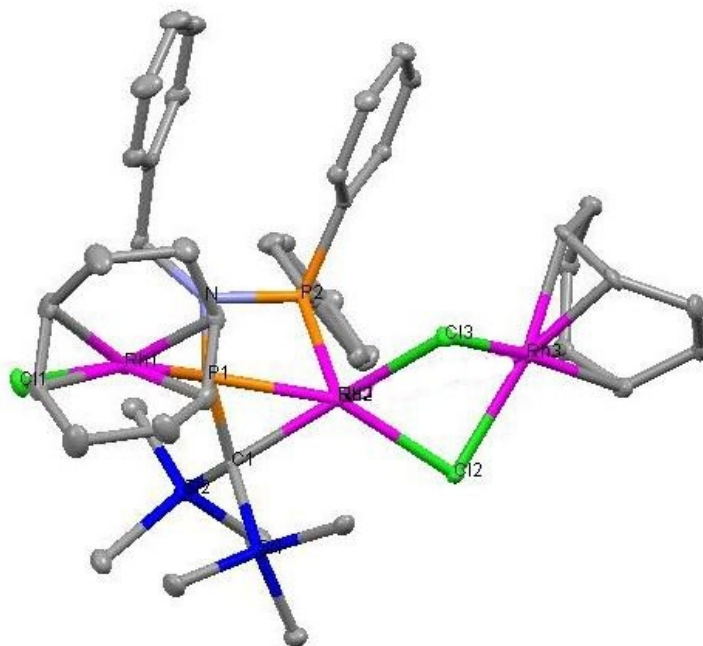
Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]	(Me ₃ Si) ₂ C=P-N(CH ₂ Ph)-PPh ₂	(Me ₃ Si) ₂ C=P-N(Ada)-PPh ₂ ^[143]
C=P	1.675(2)	1.673(2)
(C)P-N	1.7371(16)	1.762(17)
(Ph)P-N	1.6872(16)	1.695(16)
P-Cl	2.1033(7)	2.111(7)
(C)P-Pt	2.3456(6)	2.341(5)
(Ph)P-Pt	2.2979(5)	2.290(5)
(Ph)P-N-P(C)	103.24(9)	101.0(9)

4.2.2.5.5 Komplexierung von *N*-(Benzyl)diphenylphosphanyl[bis(trimethylsilyl)methylenphosphan] mit [RhCl(COD)]₂



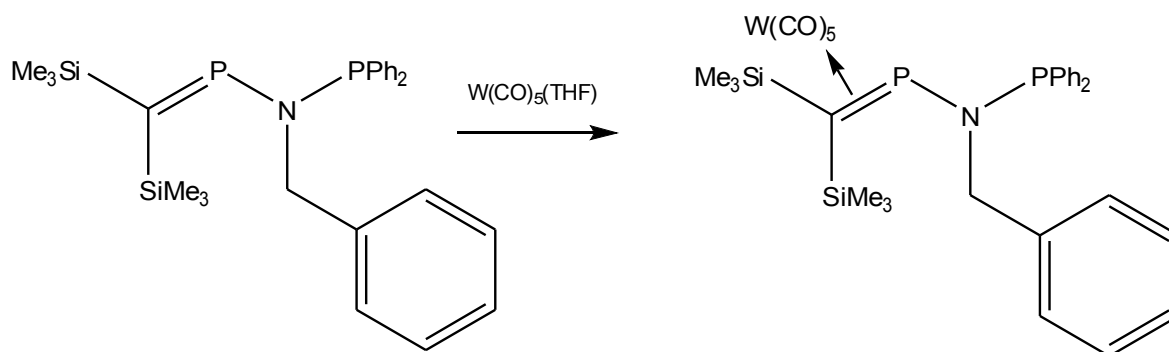
Die Komplexierung von *N*-(Benzyl)diphenylphosphanyl-[bis(trimethylsilyl)methylenphosphan] mit $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$ wurde im Verhältnis 1:4 durchgeführt, um Aufschluss darüber zu erlangen, welchen Einfluss ein Überschuss an Metall auf das koordinative Verhalten des PNP-Liganden nimmt. Innerhalb von 30 Minuten nach Zugabe des Rhodiumdimeres tritt ein Farbwechsel der zuvor fahlgelben Lösung nach tiefrot ein. Nach Aufbewahrung bei -20°C fallen sehr kleine Kristalle aus, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet sind.

Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse weist als Produkt dieser Umsetzung einen dreikernigen Rhodium-Komplex auf. Der Angriff des ersten chlorverbrückten Rh-COD-Dimers führt zur Abspaltung eines COD-Liganden und zur η^2 -Koordination des Rhodiumzentrums an die $\text{P}=\text{C}$ -Doppelbindung. Der Angriff eines zweiten chlorverbrückten Rh-COD-Dimers führt zu der Spaltung des Dimeres und der η^1 -Koordination des Metallzentrums an den Phosphaalken-Phosphor. Da zu wenig Kristalle zur Verfügung standen, waren weiterführende NMR-spektroskopische Untersuchungen dieses Komplexes nicht möglich.



länger als in dem mit dem gleichen PNP-Liganden gebildeten Pt-Komplex. Diese Aufweitung ist typisch für η^2 -koordinierte Phosphaalken-Komplexe. Die Bindungslänge der PNP-Bindung beträgt für die Phosphaalken-Seite 1.728 Å und für die Phosphanyl-Seite 1.678 Å. Diese Werte liegen in einer ähnlichen Größenordnung wie in dem zuvor erwähnten Pt-Komplex. Der Bindungswinkel der PNP-Bindung beträgt 100.01°.

4.2.2.5.6 Komplexierung von *N*-(Benzyl)diphenylphosphanyl[bis(trimethylsilyl)methylenphosphan] mit $W(CO)_5(THF)$



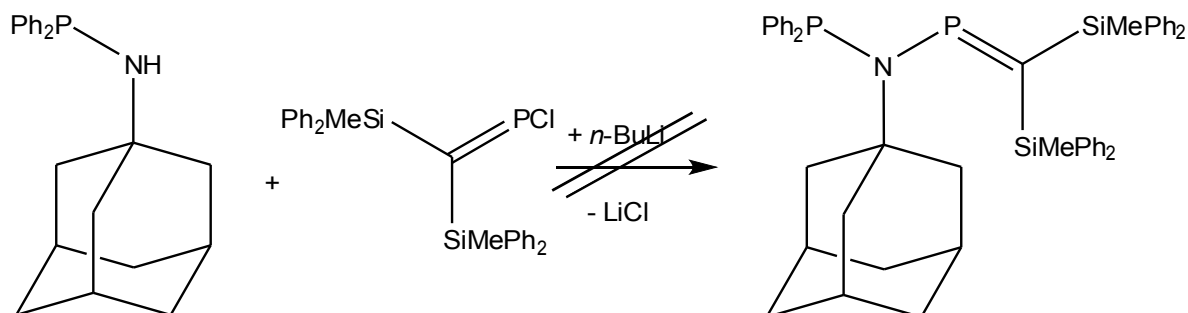
Der Komplex $W(CO)_5(THF)$ wurde in situ aus $W(CO)_6$ generiert. Die Umsetzung zwischen $W(CO)_5(THF)$ und *N*-(Benzyl)diphenylphosphanyl-[bis(trimethylsilyl)methylenphosphan] soll im Verhältnis 1:1 durchgeführt werden. Daher wird die der einzusetzenden Ligandenmenge äquimolare Menge an $W(CO)_6$ in THF suspendiert und in einer UV-Belichtungsapparatur für 15 s bestrahlt. Die Änderung der Farbe der Lösung (von farblos nach hellgelb) sowie das Verschwinden des Feststoffes wurden genutzt, um den Endpunkt der Belichtung zu ermitteln. Die gelbe Lösung wurde mittels einer Spritze zu einer Lösung des Liganden in THF gegeben. Die ^{31}P -NMR-spektroskopische Kontrolle der Reaktion zeigt einen vollständigen Umsatz des Liganden an: die dem Liganden zugeordneten Signale sind im ^{31}P -NMR-Experiment nicht mehr zu beobachten und stattdessen werden 3 Dublett-von-Dublett-artige Signale beobachtet. Die Qualität des aufgenommenen ^{31}P -NMR-Spektrums ist sehr schlecht, eine digitale Nachbearbeitung führt nicht zu einer Verbesserung. Daher ist es zum einen nicht möglich, Wolfram-Satelliten zu beobachten. Zum anderen muss die Zuordnung der Kopplungskonstanten mit großer Vorsicht betrachtet werden, weil die Signale stark verbreitert und trotz Phasenkorrektur unsymmetrisch sind. Es werden folgende Signale beobachtet:

$\delta = 55.9$ ppm (dd, $^2J_{(PP)} = 62.4$ Hz), $\delta = 53.2$ ppm (dd, $^2J_{(PP)} = 83.4$ Hz), $\delta = 51.9$ ppm (dd, $^2J_{(PP)} = 72.8$ Hz), $\delta = 34.7$ ppm (dd, $^2J_{(PP)} = 61.7$ Hz), $\delta = 32.0$ ppm (dd, $^2J_{(PP)} = 83.5$ Hz), $\delta = 30.5$ ppm (dd, $^2J_{(PP)} = 72.6$ Hz)

Darüber hinaus werden im Bereich zwischen 28.3 ppm und 20.7 ppm etwa 10 Signale stark unterschiedlicher Intensität beobachtet, die keiner Verbindung zu geordnet werden können. Ausnahmelos alle Signale erscheinen darüber hinaus im Bereich oxidierter Phosphor-Verbindungen.

Abschließend bleibt die Feststellung, dass nicht sicher ist, ob die Umsetzung von *N*-(Benzyl)diphenylphosphanyl-[bis(trimethylsilyl)methylenphosphan] mit $W(CO)_5(THF)$ tatsächlich zu einer Komplexierung geführt hat. Der im ^{31}P -NMR-Experiment beobachtete Verschiebungsbereich lässt einen oxidativen Untergang der Ausgangsverbindung befürchtet. Ob das Fehlen von Wolfram-Satelliten darauf zurückzuführen ist, dass zu wenig Probenmaterial zur Verfügung stand, oder ob schlicht keine Koordination stattgefunden hat, ließ sich nicht klären. Der Versuch, aus der Reaktionslösung Kristalle zu züchten, scheiterte.

4.2.2.6 Versuchte Darstellung von *N*-(Adamantyl)diphenylphosphanyl[bis(methyldiphenylsilyl)methylenphosphan]



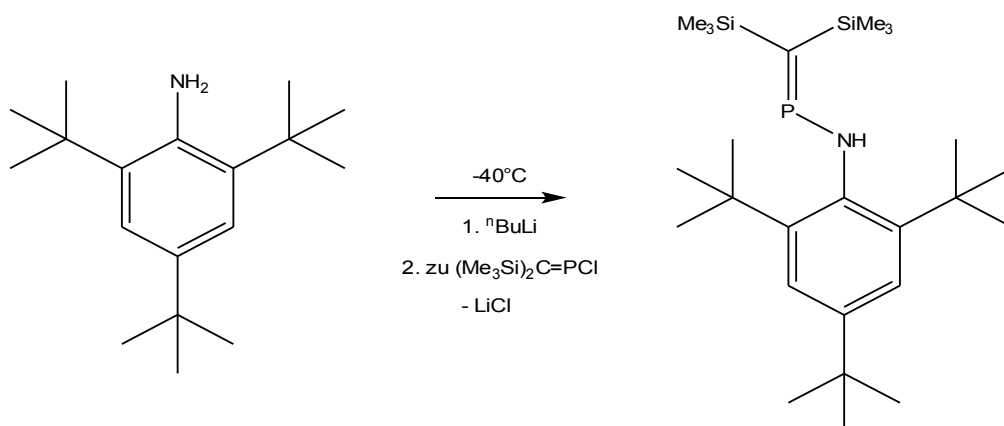
Die Ausgangsverbindung (1-Adamantylamino)diphenylphosphan wird nach D. LUNGUs Methode dargestellt^[143]. Der Vergleich der mit den dort angegebenen Daten mit denen der eigenen Umsetzung zeigt, dass die (1-Adamantylamino)diphenylphosphan als einziges Produkt aus 1-Adamantylamin und Diphenylchlorphosphan unter Verwendung einer Hilfsbase gebildet wurde.

Die Lithiierung von (1-Adamantylamino)diphenylphosphan wird bei $-40^\circ C$ in THF durchgeführt. Die ^{31}P -NMR-spektroskopische Kontrolle der Reaktion zeigt mit dem Verschwinden des Signals der

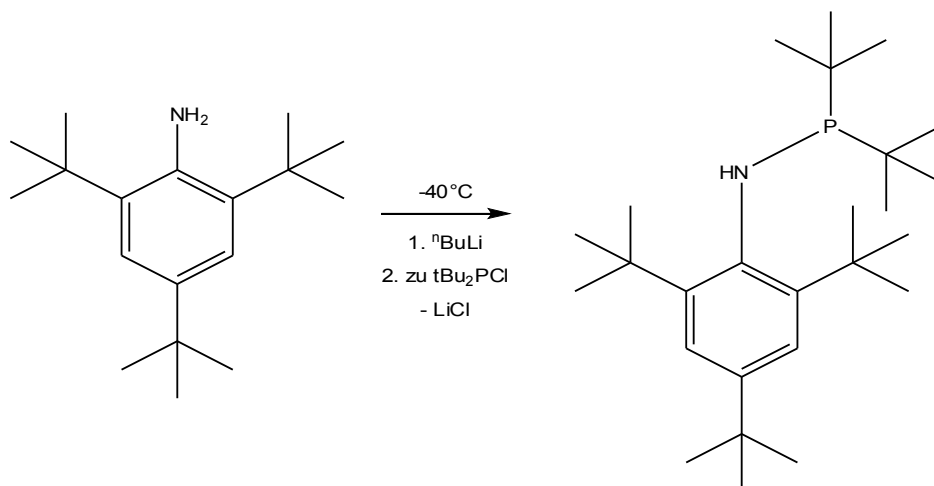
Ausgangsverbindung bei 18.8 ppm zugunsten eines einzigen Signals bei 45.6 ppm die quantitative Bildung des Anions an. Die Reaktionslösung wird in einen Tropftrichter mit Kühlmantel ($T = -40^{\circ}\text{C}$) überführt und zu der äquimolaren Menge an P-Chlor-bis(methyldiphenyl)methylenphosphan getropft.

Nach langsamen Erwärmen auf Raumtemperatur wird die Reaktionsmischung ^{31}P -NMR-spektroskopisch vermessen. Das antizipierte Kopplungsmuster eines Dubletts von Dubletts wird nicht beobachtet. Es werden zwei Resonanzen bei 366.9 ppm und 365.5 ppm beobachtet, welche für die Bildung von POP-Spezies sprechen. Das Signal des Chlorphosphaalkens wird überhaupt nicht mehr beobachtet. Statt dessen erscheint ein neues Signal mit einer chemischen Verschiebung von 35.2 ppm, dessen Herkunft nicht geklärt werden konnte. Schließlich tritt noch bei 18.8 ppm das Signal von (1-Adamantylamino)diphenylphosphan in Erscheinung.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass sich die Hoffnung, kristallisierfreudige PNP-Liganden mit P-Chlor-bis(methyldiphenyl)methylenphosphan zu synthetisieren, nicht realisieren ließ. Dies liegt vermutlich an zwei Effekten: zum einen an der schon zuvor beobachteten Reaktionsträgheit des neuen Chlorphosphaalkens. Zum anderen ließ sich für den sterisch weniger anspruchsvollen Benzylrest am verbrückenden Stickstoff zumindest das gewünschte Kopplungsprodukt noch in Spuren beobachten. Der Adamantylrest hingegen scheint offensichtlich zu sperrig sein, um eine PNP-Verknüpfung zu gestatten.

4.2.2.7 *N*-(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)dialkylphosphanylphosphaalkene**4.2.2.7.1 (2,4,6-tri-*tert*butylphenylamino)bis(trimethylsilyl)methylenphosphan**

Über die Synthese (2,4,6-tri-*tert*butylphenylamino)bis(trimethylsilyl)methylenphosphan ist erstmalig von J. HEIN im Rahmen seiner Dissertation berichtet worden^[100]. Die Daten der eigenen Umsetzung stimmen mit denen von R. BîRZOI überein.

4.2.2.7.2 *N*-(2,4,6-tri-*tert*butylphenyl)bis(*tert*butyl)phosphan

Wie bereits unter 4.2.2.2.1 diskutiert, stellte die Synthese eines unsymmetrischen PNP-Liganden mit zwei *tert*-Butylgruppen am Phosphanylphosphor eine bisher nicht gelöste Herausforderung dar. Nachdem sich im Rahmen der vorliegenden Arbeit gezeigt hatte, dass einige N-(Benzyl)diphenylphosphanylaminophosphaalkene (s. 4.2.2.3) auch über die Umsetzung von lithiierten Aminophosphanen mit den verschiedenen Chlorphosphaalkenen zugänglich sind, sollte überprüft werden, ob auf diesem Wege auch PNP-Liganden mit zwei *tert*-Butylgruppen am Phosphanylphosphor zugänglich sind.

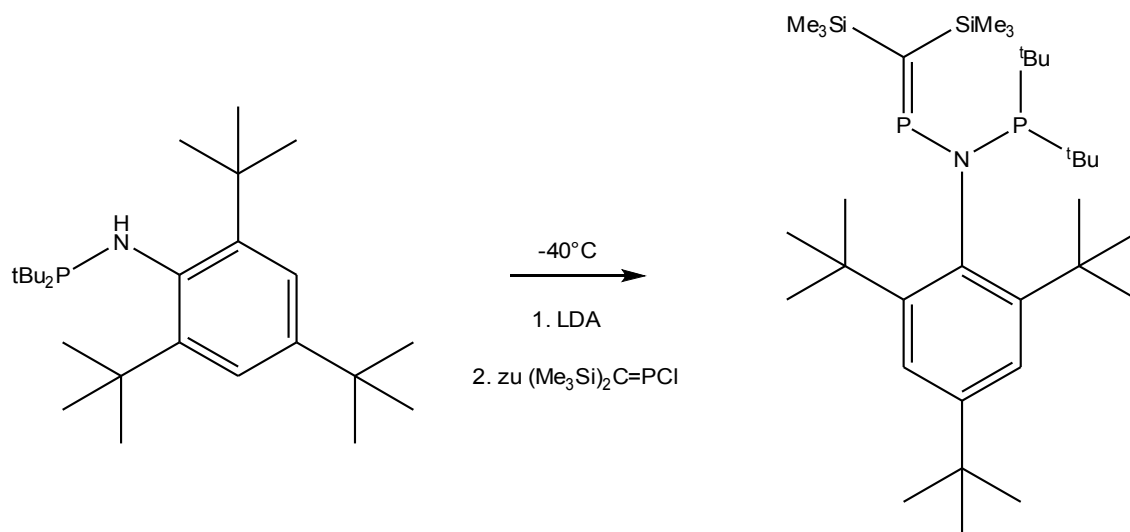
Es wird Supermesitylamin in THF gelöst und bei -40°C mit äquimolaren Menge an kommerziell erhältlicher 1.6 M ⁿBuLi-Lösung versetzt. Nach einer halben Stunde Reaktionszeit wird die kalte Reaktionsmischung in einen Tropftrichter mit Kühlmantel überführt und bei -40°C zu der äquimolaren Menge an Di-*tert*butylchlorphosphan getropft.

Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird die Reaktionslösung ³¹P-NMR-spektroskopisch vermessen. Dabei werden zwei Signale beobachtet. Das Signal mit der chemischen Verschiebung von 147.3 ppm wurde zunächst unverbrauchtem Di-*tert*butylchlorphosphan zugeordnet. Die Resonanz bei 155.8 ppm wird der gewünschten Zielverbindung zugeordnet. Die beiden Signale weisen beinahe die gleiche relative Intensität auf.

Zunächst lag die Annahme nahe, dass das verwendete Di-*tert*butylchlorphosphan sterisch zu abgeschirmt ist, als dass die Kopplungsreaktion mit dem sperrigen Supermesitylamin vollständig verlaufen könnte. Die Reaktion wurde noch einige Male wiederholt: die beiden Signale erschienen reproduzierbar immer im gleichen Verhältnis, auch wenn das Metallierungsmittel im bis zu 1.5-fachen Überschuss eingesetzt worden ist.

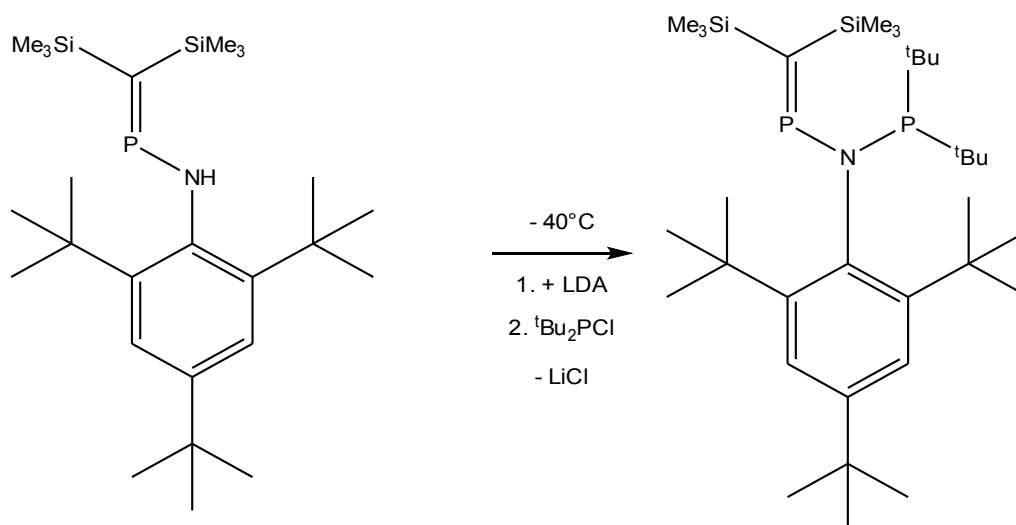
Eine Trennung der beiden Spezies durch Umkristallisation gelang nicht. Die ³¹P-NMR-spektroskopische Kontrolle der verschiedenen Trennungsversuche zeigte, dass die beiden Signale in immer gleichem Verhältnis vorliegen.

Die Tatsache, dass sowohl die Kristallisation als auch verschiedene spätere Wiederholungen der Reaktion stets in einem beinahe identischen Verhältnis der beiden Signale münden, weist jedoch bei abschließender Betrachtung eher darauf hin, dass die Reaktion zwischen Di-*tert*butylchlorphosphan und Supermesitylamin zwar quantitativ verläuft, allerdings zwei Rotamere bildet. Die sterisch anspruchsvolle Supermesitylgruppe verhindert eine Koaleszenz der beiden Signale unter den Bedingungen der NMR-Messung.

Versuche zur Darstellung der PNP-verknüpften Verbindung

Um zu klären, ob die Darstellung von Bis(*tert*-butyl)phosphanylphosphaalkenen zumindest prinzipiell möglich ist, wird ein Ansatz in der Größe der vorherigen Reaktion mit der äquimolaren Menge an LDA bei -40°C umgesetzt und nach einer halben Stunde Reaktionszeit bei der selben Temperatur zu der äquimolaren Menge an *P*-Chlor-bis(trimethylsilyl)methylenphosphan in *n*-Pentan getropft. Die Reaktionsmischung wird ³¹P-NMR-spektroskopisch vermessen.

Es wird im ³¹P-NMR-Spektrum kein Dublett von Dubletts beobachtet, so dass eine PNP-Kopplungsreaktion sicher ausgeschlossen werden kann. Die drei neu in Erscheinung tretenden Signale weisen chemische Verschiebungen von 352.3 ppm, 343.4 ppm und 42.0 ppm auf. Bei der Verbindung mit der chemischen Verschiebung von 352.3 ppm wird es sich mit an Sicherheit grenzender Wahrscheinlichkeit um das sauerstoffverbrückte Bisphosphaalken handeln, dessen Chlorphosphaalken-Ausgangsverbindung die Resonanz bei 343.4 ppm erzeugt. Das Signal bei 42.0 ppm kann keiner bekannten Verbindung zugeordnet werden.



Es bleibt nun zu klären, ob die unsymmetrischen PNP-Liganden auf dem von R. BîRZOI^[87] und D. LUNGU^[143] etablierten Wege – also über die Deprotonierung des Aminophosphaalkens mit LDA und die Zugabe des Anions zu der äquimolaren Menge Chlorphosphaalken – zum ersehnten Ergebnis führt.

Zu diesem Behufe wird (2,4,6-Tri-*tert*butylphenylamino)bis(trimethylsilyl)methylenphosphan in THF gelöst, auf -40°C gekühlt und mit in situ bereiteter LDA deprotoniert. Die Vollständigkeit der Reaktion wird mittels ^{31}P -NMR-spektroskopischer Kontrolle verfolgt: das dem Edukt zugeordnete Signal bei 318 ppm verschwindet vollständig zugunsten einer Resonanz bei 356.1 ppm. In der Dissertation von R. BîRZOI^[87] wird für dieses Anion eine chemische Verschiebung von 355.9 ppm angegeben, so dass die quantitative Deprotonierung des Aminophosphaalkens als gesichert betrachtet werden darf.

Die Zugabe des Anions zu der äquimolaren Menge an *P*-Chlor-bis(trimethylsilyl)methylenphosphan erfolgt ebenfalls bei -40°C . Nach einer halben Stunde Reaktionszeit wird die Reaktionslösung ^{31}P -NMR-spektroskopisch vermessen.

Bei 318.3 ppm tritt das Signal des als Edukt eingesetzten Aminophosphaalkens auf. Es handelt sich mit einer relativen Intensität von 11.4 um das größte Signal. Da es sich bei den für Reaktion verwendeten Lösungsmitteln um ein THF-haltiges Gemisch handelt, liegt die Vermutung nahe, dass aus dem Lösungsmittel Protonen abstrahiert worden sind und auf diesem Wege das Aminophosphaalken zurückgebildet worden ist.

Mit den chemischen Verschiebungen von 163.3 ppm und -6.1 ppm tritt ein Dublett von Dubletts mit einer Phosphor-Phosphor-Kopplung von 41.4 Hz in Erscheinung. Die Größe der

Kopplungskonstante liegt in der für die *N*-(Benzyl)diphenylphosphanylaminophosphaalkene beobachteten Bereich. Die chemischen Verschiebungen jedoch liegen nicht in dem für ein Phosphaalken antizipierten Bereich um 350 ppm. Auch der Phosphanylphosphor in den klassischen unsymmetrischen PNP-Liganden erscheint weiter im tiefen Feld mit Beträgen um 50 ppm.

Die chemische Verschiebung von -6.1 ppm scheint für eine cyclische Struktur zu sprechen. Ein möglicher Strukturvorschlag, der die bei R. GUERRERO beobachtete Migration von Silylgruppen^[1] berücksichtigt, könnte wie in Abbildung 4.2.2.7.1 dargestellt aussehen.

Der postulierte Mechanismus geht davon aus, dass die initial gewünschte PNP-verknüpfte Spezies zumindest intermediär gebildet wurde. Die beiden *tert*-Butylgruppen am Phosphanylphosphor dienen nicht nur der sterischen Abschirmung des Phosphor-Atoms, sondern stellen zugleich das freie Elektronenpaar am Phosphor-Atom gewissermassen forciert zu einer möglichen Reaktion zur Verfügung. Auf diese Weise könnte ein nucleophiler Angriff am Kohlenstoff-Atom der P=C-Doppelbindung erfolgen, der zur Bildung eines Vierringes führt.

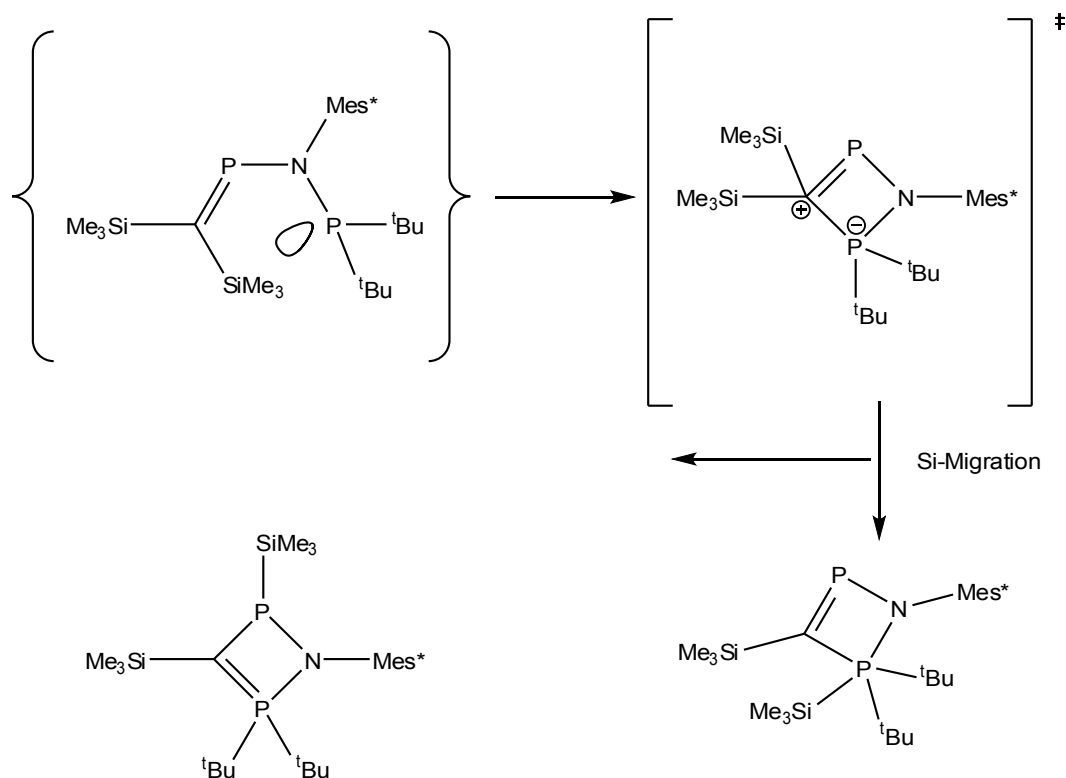
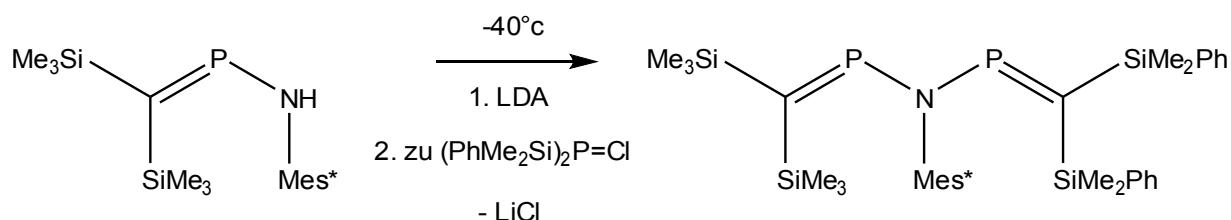


Abbildung 4.2.2.7.1: Bildungsweg und Strukturvorschlag für Reaktion 6.2.7.3

Umsetzung von *N*-(2,4,6-tri-*tert*butylphenyl)-bis(trimethylsilyl)methylenphosphan und LDA mit *P*-Chlor-bis-(dimethylphenylsilyl)methylenphosphan



Wie bereits beschrieben wird die Deprotonierung von *N*-(2,4,6-Tri-*tert*butylphenyl)-bis(trimethylsilyl)methylenphosphan unter Vorlage des Aminophosphaalkens in THF bei -40°C mit in situ bereitetem LDA durchgeführt. Die ^{31}P -NMR-spektroskopische Untersuchung zeigt wiederum das Verschwinden des Eduktsignals bei 318 ppm zugunsten der lithiierten Verbindung bei 356 ppm an. Die Reaktionslösung wird mittels einer Spritze in einen kühlbaren Tropftrichter überführt und zu der äquimolaren Menge an *P*-Chlor-bis-(dimethylphenylsilyl)methylenphosphan gegeben. Nach einer halben Stunde wird die Reaktionslösung ^{31}P -NMR-spektroskopisch vermessen. Es werden bei insgesamt schlechtem Signal-Rausch-Verhältnis im wesentlichen zwei Dubletts von Dubletts beobachtet. Die Resonanz von *P*-Chlor-bis-(dimethylphenylsilyl)methylenphosphan tritt nicht mehr auf, was einem vollständigen Umsatz der betreffenden Spezies entspricht. Ein Teil des Chlorphosphaalkens ist zum sauerstoffverbrückten Bisphosphaalken dimerisiert, was anhand der im ^{31}P -NMR-Spektrum zu beobachtenden charakteristischen Resonanz von 356.3 ppm zu erkennen ist. Das Hauptprodukt der durchgeführten Umsetzung stellt mit einer relativen Intensität von 13.5 das Signal des Aminophosphaalkens dar.

Das Auftreten der beiden Dubletts von Dubletts mit den chemischen Verschiebungen von 340.4 ppm und 321.4 ppm und einer $^2J_{(\text{PP})}$ -Kopplung von etwa 5.8 Hz sowie einer chemischen Verschiebungen von 339.1 ppm und 329.2 ppm und einer $^2J_{(\text{PP})}$ -Kopplung von etwa 8.6 Hz weist auf die Bildung zweier Rotamere hin. Der Versuch eins der beiden oder beide Rotamere zu kristallisieren scheitert. Die ^{31}P -NMR-spektroskopische Verfolgung dieses Vorganges weist lediglich eine Zunahme der POP-Spezies auf. Aus der Arbeit von R. BîRZOI^[87] ist bekannt, dass die Einführung der sterisch äußerst anspruchsvollen Supermesitylgruppe bei den 2,4-Diphospha-3-azapentadienen das Auftreten von zwei Rotameren bewirkt (Abbildung 4.2.2.7.2).

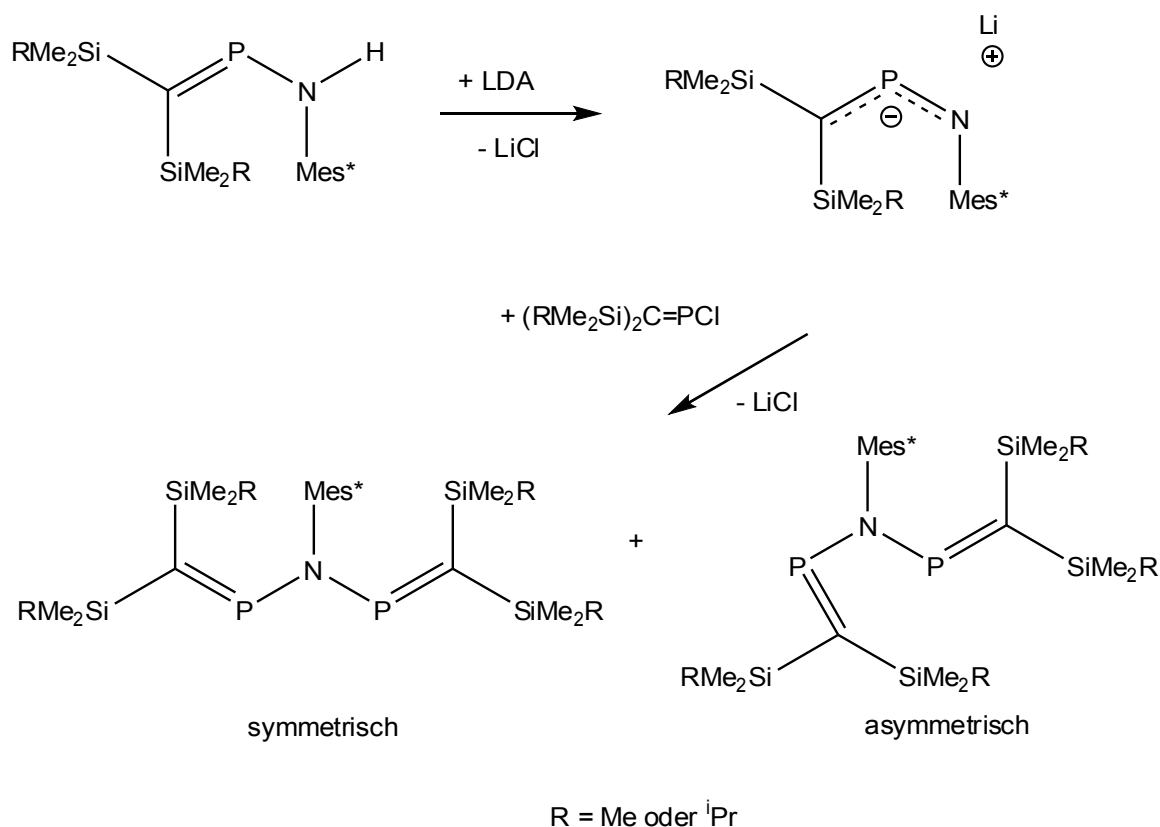


Abbildung 4.2.2.7.2: Bildung des symmetrischen und unsymmetrischen PNPs bei R. BîRZOI^[87]

Über die Reaktion von $\text{Na}^+[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C=P-N-Mes}]^-$ mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C=PCl}$ berichtete V. ZOTA in ihrer Dissertation^[124] und gab die S-Form als einziges Produkt der Umsetzung an. Die Reaktion wurde später von R. BîRZOI unter ZOTAs Bedingungen wiederholt. Hierbei traten beide Isomere auf, ebenso wie kleine Mengen des Aminophosphaalkens und des Sauerstoff-verbrückten Bisphosphaalkens. Eine kristallographische Trennung der Reaktionsprodukte gelang nicht^[87].

L. NYULÁSZI et al. führten für das Modellsystem $[(\text{H}_3\text{Si})_2\text{C=P}]_2\text{NCH}_3$ DFT-Berechnungen an 2,4-Diphospha-3-azapentadien durch. Zunächst waren die potenziellen Energien der S-, V-, und W-förmig vorliegenden C=P-N-C=P -Struktureinheiten sowie deren verschiedenen Übergangszuständen von Interesse (Abbildung 4.2.2.7.3)^[24].

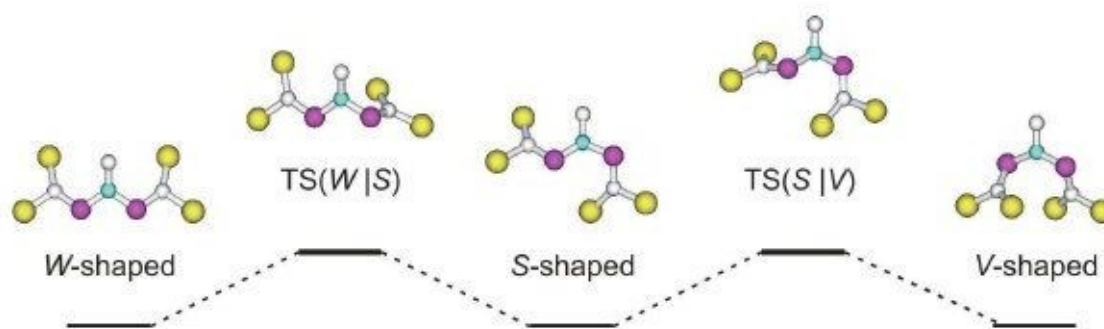


Abbildung 4.2.2.7.3: $[(H_3Si)_2C=P]_2NCH_3$: Rotamere und ihre Übergangszustände^[24]

Tabelle 4.2.2.7.2.1 sind die relativen Energien der der Rotamere des Modellsystemes $[(H_3Si)_2C=P]_2NCH_3$ zu entnehmen. Ebenso finden sich dort Aktivierungsbarrieren für die verschiedenen theoretischen Niveaus der B3LYP/6-3111+G**-Strukturen^[24].

Tabelle 4.2.2.7.2.1: Relative Energien der $[(H_3Si)_2C=P]_2NCH_3$ Rotamere und Aktivierungsbarrieren bei verschiedenen theoretischen Niveaus der B3LYP/6-3111+G**-Strukturen^[24].

	W-förmig	TS(W S)	S-förmig	TS(S V)	V-förmig
B3LYP/6-3111+G*	0.5	3.8	0.0	3.6	2.3
B3LYP/6-3111+G**	0.4	3.5	0.0	3.5	2.2
MPW1K/6-311*G*	0.5	3.8	0.0	3.7	2.1
MP2/6-311+G**	1.0	3.4	0.3	3.3	0.0

Während sich für das Modellsystem $[(H_3Si)_2C=P]_2NCH_3$ lediglich eine kleine Aktivierungsbarriere und energetisch ähnlich liegende Rotamere bei jedem untersuchten verschiedenen theoretischen Niveau findet, wurden mit sperrigen Substituenten keine w-förmigen Rotamere auf der B3LYP/6-3111+G*-Hyperfläche der potenziellen Energie gefunden. Die Energieunterschiede zwischen den V- und S-förmigen Rotameren fiel sehr viel größer aus als die des Ursprungssystems $[(H_3Si)_2C=P]_2NCH_3$. So erwies sich beispielsweise für $[(H_3Si)_2C=P]_2NMe_s^*$ das unsymmetrische S-förmige Rotamer um 8-10 kcal/mol stabiler als das nahezu symmetrische V-förmige Rotamer. Es verhält sich also so, dass der sperrige Supermesitylrest eine Rotation der Phosphaalken-Einheiten verhindert. Es liegen daher beide Rotamere – das S- und das V-förmige – in Lösung vor. Das

Ergebnis dieser Berechnungen steht in guter Übereinstimmung zu den Ergebnissen der ^{31}P -NMR-Experimente^[24].

4.2.3 Diverse experimentelle Umsetzungen

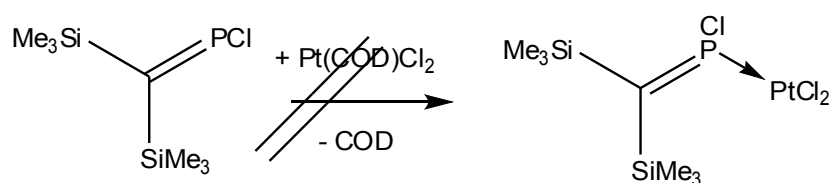
4.2.3.1 Orientierende Versuche zur Koordination von *P*-Chlor-bis(trimethylsilyl)methylenphosphan

Ein Überblick über die bisher bekannten „klassischen“ Phosphaalken-Komplexe ist in Kapitel 4.2.2.5.1 gegeben worden. Erste Arbeiten befassten über STELZERs Phosphaalken-Phosphin-Komplex (Abbildung 4.2.2.5.3) und YOSHIFUJIs 1,3-Diphosphapropene (Abbildung 4.2.2.5.4). In beiden Fällen erfolgte die Koordination der Metallzentren über die freien Elektronenpaare am Phosphor.

Die beiden im folgenden beschriebenen Umsetzungen sollten dazu dienen, zu testen, ob – und falls ja, welche – die im Arbeitskreis DU MONT verwendeten Chlorphosphaalkene eine eigene Koordinationschemie aufweisen. Abbildung 4.2.2.5.2 gibt einen Überblick über die bisher beobachteten Koordinationsmöglichkeiten von Phosphaalkenen an Metalle.

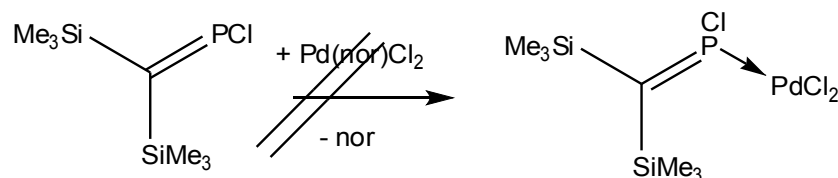
Da es sich mit *P*-Chlor-bis(trimethylsilyl)methylenphosphan um die Referenzverbindung im Arbeitskreis DU MONT handelt, wurden die Umsetzungen mit dieser Verbindung durchgeführt.

4.2.3.1.1 Umsetzung mit $\text{PtCl}_2(\text{COD})$



Die Umsetzung von *P*-Chlor-bis(trimethylsilyl)methylenphosphan mit $\text{Pt}(\text{COD})\text{Cl}_2$ wurde im stöchiometrischen Verhältnis 1:1 zunächst bei Raumtemperatur in Dichlormethan durchgeführt. Die ersten nach einer und 24 Stunden durchgeführten ^{31}P -NMR-spektroskopische Kontrollmessungen wiesen lediglich das Signal des Edukts auf. Auch durch gelindes Erwärmen konnte keine Reaktion erzwungen werden.

4.2.3.1.2 Umsetzung mit $\text{PdCl}_2(\text{nor})$



Die Umsetzung von *P*-Chlor-bis(trimethylsilyl)methylenphosphan mit $\text{Pt}(\text{nor})\text{Cl}_2$ wurde im stöchiometrischen Verhältnis 1:1 bei Raumtemperatur in Dichlormethan durchgeführt. Die nach einer Stunde durchgeführten ^{31}P -NMR-spektroskopische Kontrollmessungen zeigte lediglich das Signal des Edukts. Daneben werden einige Peaks im Bereich zwischen 50 und 0 ppm beobachtet, was für einen oxidativen Zerfall des Eduktes spricht. Auf Variation der Versuchsbedingen wurde verzichtet.

4.2.3.2 Umsetzung von *P*-Chlor-bis(methyldiphenylsilyl)methylenphosphan mit Lithiumdiisopropylamin

Bei der Reaktion von Diisopropylamino-[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphan mit elementarem Selen beobachtete S. KOLLMANN die Bildung eines P-Selenophosphorans. Die dimere Festkörperstruktur wurde über eine Röntgenstrukturanalyse ermittelt (s. Abbildung 4.2.3.2.1).

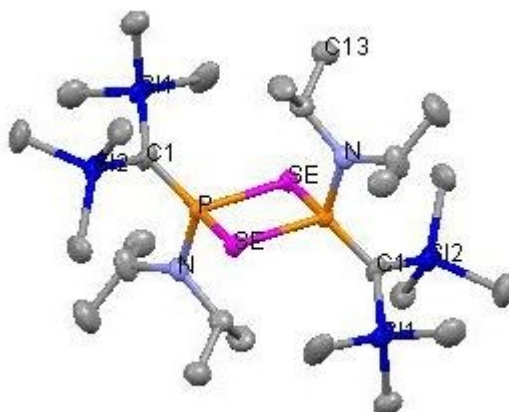


Abbildung 4.2.3.2.1: P-Selenophosphoran im Festkörper nach S. KOLLMANN^[103]

Überraschenderweise schien die große $^1J_{(\text{PSe})}$ -Kopplung im ^{31}P -NMR-Spektrum darauf hinzudeuten, dass die Verbindung in Lösung als Monomer mit einer $\text{P}=\text{C}$ -Doppelbindung vorliegt^[103]. Diese Befunden führten zu der Postulierung eines Monomer-Dimer-Gleichgewichtes zwischen Lösung und Festkörper (Abbildung 4.2.3.2.2).

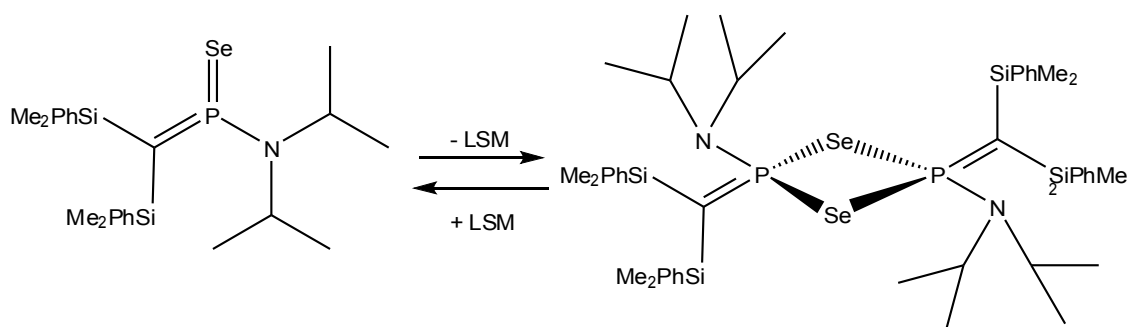


Abbildung 4.2.3.2.2: Lösungsmittelabhängiges Gleichgewicht von S. KOLLMANNs Selenoazaphosphiran^[103]

Es sollte in orientierenden Experimenten überprüft werden, ob sich die analoge Verbindung des im Rahmen dieser Arbeit neu gefunden Chlorphosphaalkens auf ähnliche Weise verhält.

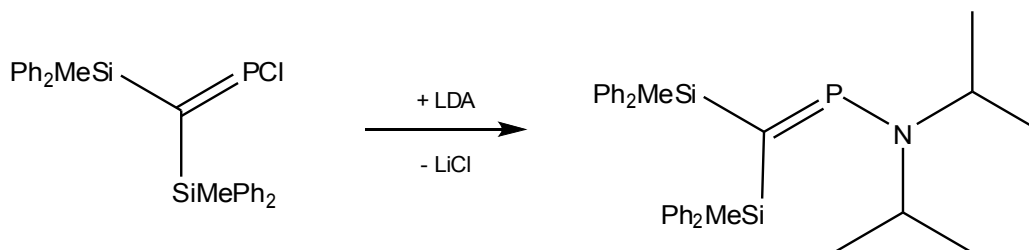
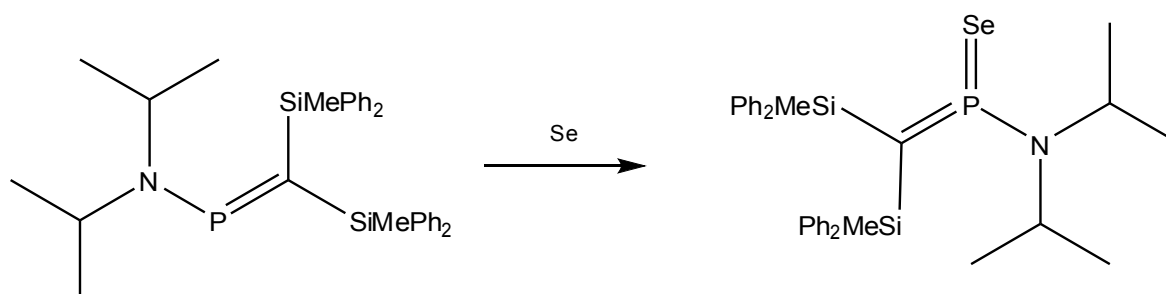


Abbildung 4.2.3.2.3: Umsetzung von *P*-Chlor-bis(methyldiphenylsilyl)methylenphosphan mit LDA

Dazu wurde zunächst bei einer Temperatur von -40°C *P*-Chlor-bis(methyldiphenylsilyl)methylenphosphan mit in situ bereitetem LDA umgesetzt (Abbildung 4.2.3.2.3). Das ^{31}P -NMR-Experiment weist zwei Signale auf: eins bei 372.1 ppm mit einer geringen Intensität und eins mit einer chemischen Verschiebung von 326.4 ppm als Hauptsignal. R. GUERRERO ermittelte für Diisopropylamino[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphan eine chemische Verschiebung von etwa 310 ppm^[1]. Da alle Derivate des neuen Chlorphosphaalkens verglichen mit den analogen Verbindungen von *P*-Chlor-bis(trimethylsilyl)methylenphosphan eine signifikante Tieffeldverschiebung erfahren, wird die beobachtete Resonanz der gewünschten Zielverbindung zugeordnet.

4.2.3.2.1 Umsetzung von 1-(Bis(methyldiphenylsilyl)methylen)-*N,N*-diisopropylphosphinamin mit elementarem Selen



Die Umsetzung 1-(Bis(methyldiphenylsilyl)methylen)-*N,N*-diisopropylphosphinamin mit grauem Selen wird bei Raumtemperatur im stöchiometrischen Verhältnis 1:1 durchgeführt. Nach 12 Stunden Reaktionszeit wird überschüssiges Selen mittels einer Umkehrfritte abgetrennt und die Lösungsmittel im Hochvakuum abgetrennt.

Die ^{31}P -NMR-spektroskopische Kontrollmessung weist im wesentlichen zwei Signale auf. Mit der höchsten relativen Intensität von 13.5 tritt das Aminophosphaalken in Erscheinung (326.5 ppm). Mit einer relativen Intensität von 2.4 erscheint ein weiteres Signal bei 79.5 ppm. Es werden Selen-Satelliten mit einer Phosphor-Selen-Kopplung von 620.9 Hz beobachtet.

S. KOLLMANN beobachtete für seine Verbindung eine chemische Verschiebung von 179.2 ppm, so dass im Falle der hier durchgeführten Reaktion eher der Verdacht nahe liegt, dass durch die Reaktion mit elementarem Selen teilweise ein oxidativer Zerfallsprozess in Gang gesetzt wurde. Da die Ausgangsverbindung jedoch größtenteils unverändert vorliegt, scheint sich die zuvor beobachtete Reaktionsträgheit des neuen Chlorphosphaalkens und seiner Derivate hier erneut zu bestätigen.

5 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit ist befasst mit Synthesen und Reaktivitätsstudien neuer Chlorphosphaalkene und neuer P=C-ungesättigter „PNP-Liganden“.

I. Im Rahmen der Synthesen neuer Chlorphosphaalkene wurden zwei neue „bisyl“-substituierte Dichlorphosphane synthetisiert und isoliert.

Ausgehend von kommerziell erhältlichem Methyldiphenylchlorsilan, Dichlormethan und *n*-Butyllithium, in Anlehnung an COWLEYs Methode^[48], gelang die Isolierung von $(\text{MePh}_2\text{Si})_2\text{C(H)Cl}$ als weißem Feststoff.

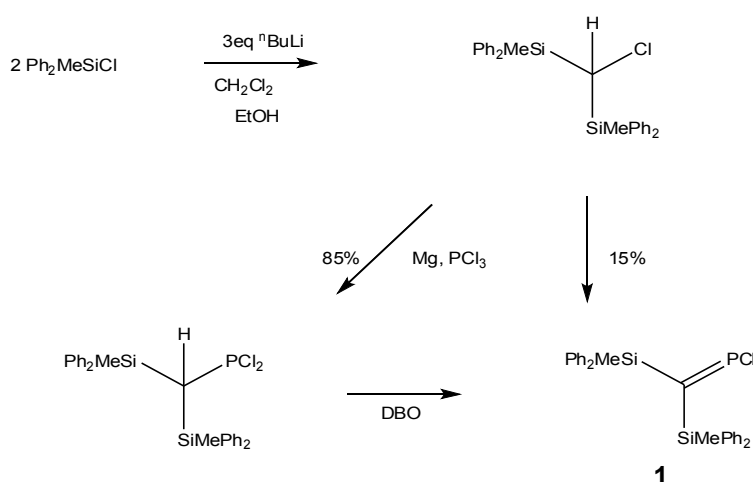


Abbildung 5.1: Umsetzung von $(\text{Ph}_2\text{MeSi})_2\text{C(CH)Cl}$ mit Mg und PCl_3 und Generierung des neuen P-Chlorphosphaalkens **1**.

Dieses Bisylchlormethan wurde mit Magnesium und PCl_3 umgesetzt. Neben dem erwarteten Bisyl-dichlorphosphan wird ungewöhnlicherweise ebenfalls die Bildung des neuen Phosphaalkens

P-Chlor-bis(methyldiphenylsilyl)methylenphosphan **1** beobachtet. Die gezielte Deprotonierung des Dichlorphosphans mit DBO führt quantitativ zum neuen *P*-Chlorphosphaalken (**1**).

Bei der Verwendung von *tert*-Butyldimethylchlorsilan als Startmaterial gelang in Analogie zum ersten Schritt der eben beschriebenen Reaktionsfolge (Abbildung 5.1), jedoch mit schlechterer Ausbeute, die Isolierung des Bisylchlormethans (${}^t\text{BuMe}_2\text{Si}$) $_2\text{C(H)Cl}$ als destillierbare Flüssigkeit. Dessen Umsetzung mit Magnesium und PCl_3 lieferte das entsprechende Dichlorphosphan in geringer Ausbeute. In diesem Falle gelingt die Deprotonierung zum *P*-Chlorphosphaalken nicht.

II. Es wurden an *P*-Chlor-bis(methyldiphenylsilyl)methylenphosphan (**1**) verschiedene Substitutionsreaktionen durchgeführt.

Aus der Umsetzung von **1** mit Brom- bzw. Iodtrimethylsilan wurden *P*-Brom- bzw. *P*-Iodphosphaalken erhalten und konnten isoliert werden. Weder mit AgF noch mit AgBF_4 konnte ein selektiver Fluor-Chlor-Austausch zum *P*-Fluorphosphaalken vollzogen werden.

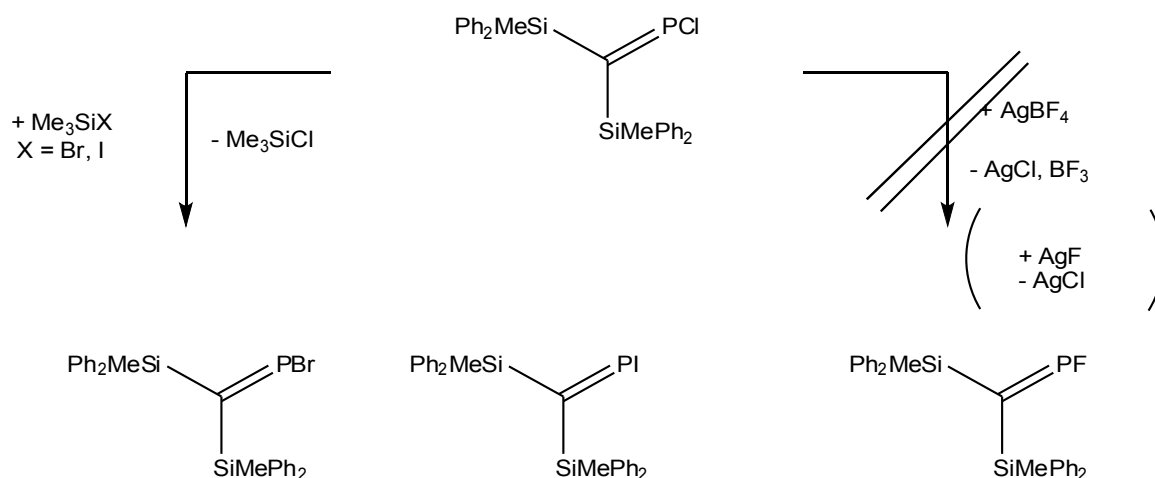


Abbildung 5.2: Übersicht über die Halogenaustausch-Reaktionen an $(\text{Ph}_2\text{MeSi})_2\text{C}=\text{PCl}$

Nach Umsetzungen von **1** mit Disilylchalkogeniden bzw. Ag_2O ließen sich chalkogenverbrückte Bisphosphaalkene ^{31}P -NMR-spektroskopisch nachweisen (Abbildung 5.3).

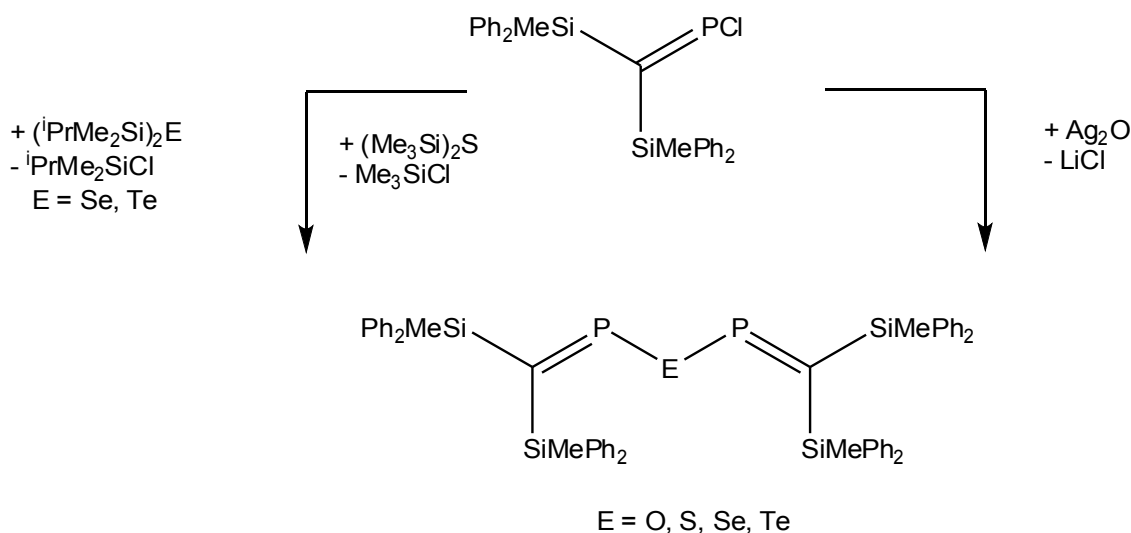


Abbildung 5.3: Übersicht über die Bildung chalkogenverbrückter Bisphosphaalkene

Die Schwefel- und Selen-verbrückten Spezies wurden als ölige Substanzen erhalten. Das Sauerstoff-verbrückte Derivat erwies sich als in Lösung bei Raumtemperatur über einen Zeitraum von wenigsten 2 Wochen stabil. Das Abziehen des Lösungsmittels führte zum hydrolytischen Untergang der Verbindung. Die Tellur-verbrückte Spezies war im ^{31}P -NMR-Experiment zu beobachten. Eingengen der Reaktionslösung führte unter Tellurabscheidung zur oxidativen Zersetzung der Verbindung. Dieses Verhalten von *P*-Chlor-bis(methyldiphenylsilyl)-methylenphosphan entspricht im Wesentlichen dem von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}=\text{PCl}$ ^[97].

III. Versuche zur Synthese und Eigenschaften neuer $\text{P}=\text{C}$ -ungesättigter PNP-Liganden.

Im Rahmen der Umsetzungen von **1** im Vergleich mit der bekannten Verbindung $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}=\text{PCl}$ ^[97] sollte versucht werden, Liganden vom Typ $^t\text{Bu}_2\text{P}-\text{N}(\text{H})-\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_2\text{Ph})_2$ über die Abspaltung von Trimethylchlorgerman zu synthetisieren (Abbildung 5.4).

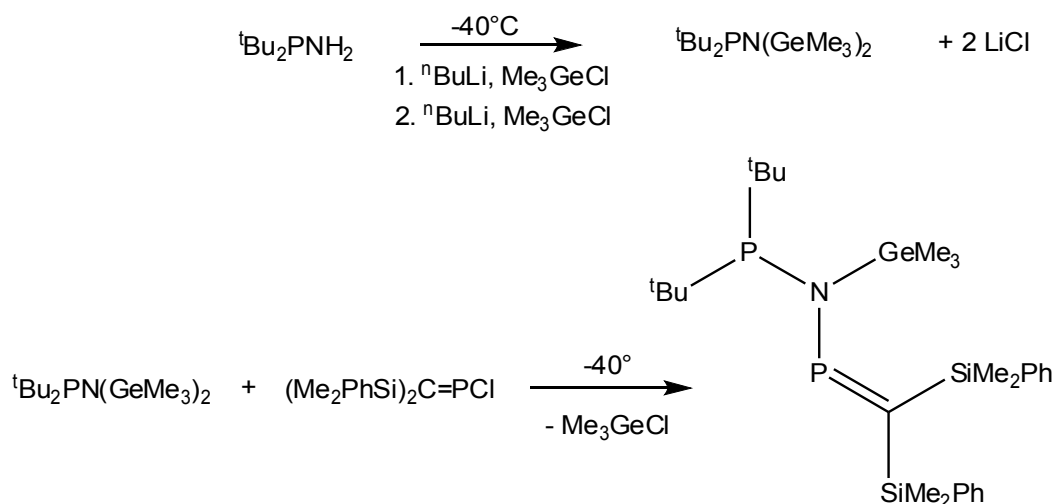


Abbildung 5.4: Übersicht über den beabsichtigten Verlauf der Chlorgermanabspaltung mit **1**

Die Darstellung von Amino-di-*tert*-butyl-phosphan nach Scherer konnte nachvollzogen werden^[84] ebenso wie die Synthese von Trimethylgermylamino-di-*tert*-butyl-phosphan^[85]. Die Umsetzung von Trimethylgermylamino-di-*tert*-butyl-phosphan mit einem weiteren Äquivalent Trimethylchlorgerman gelang ebenfalls. Allerdings führt die Reaktion sowohl der einfach als auch der zweifach germylierten Verbindung mit **1** unvermeidlich zu einem Gemisch verschiedener PNP- und PPN-verknüpfter Verbindungen.

Ebenfalls unter Trimethylchlorgerman-Abspaltung sollte eine Syntheseroute für einen doppelt P=C-ungesättigten symmetrischen PNP-Liganden entwickelt werden (Abbildung 5.5).

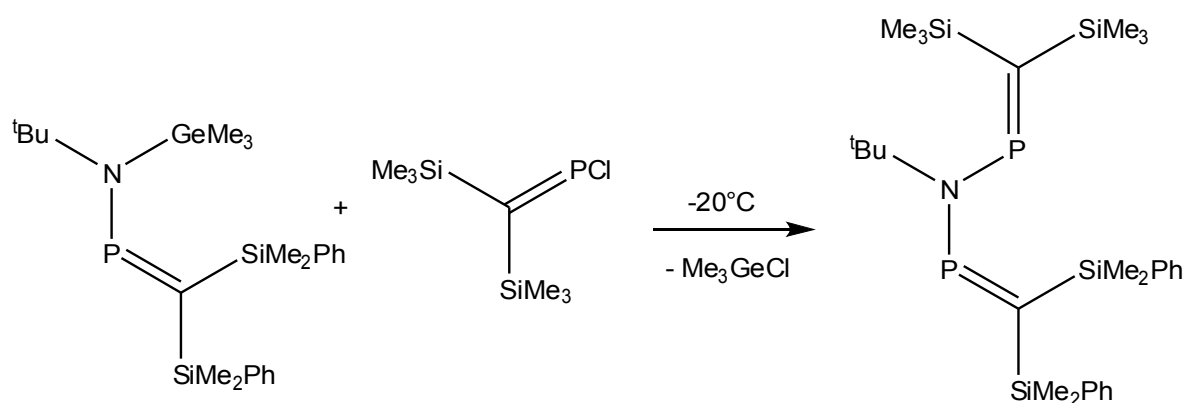


Abbildung 5.5: Synthesekonzept für einen zweifach P=C-ungesättigten PNP-Liganden

Für die Bildung des einfach germylierten Aminophosphaalkens (Edukt in Abbildung 5.5) existierten im ^{31}P -NMR-Spektrum Hinweise. Eine destillative Aufarbeitung war nicht möglich. Für das unsymmetrische Folgeprodukt aus der Umsetzung mit einem Äquivalent $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}=\text{PCl}$ wurden im ^{31}P -NMR-Experiment anstelle eines scharf aufgelösten AX-Kopplungsmusters lediglich zwei verbreiterte Signale im fraglichen Verschiebungsbereich beobachtet.

Die Umsetzungen von *N*-Benzylaminodiphenylphosphan mit den verschiedenen *P*-Chlorphosphalkenen führt im Falle von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}=\text{PCl}$ zu der Isolierung des neuen einfach C=P-ungesättigten PNP-Liganden $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}=\text{P}-\text{N}(\text{CH}_2\text{-Ph})\text{-PPh}_2$ **2** (Abbildung 5.6).

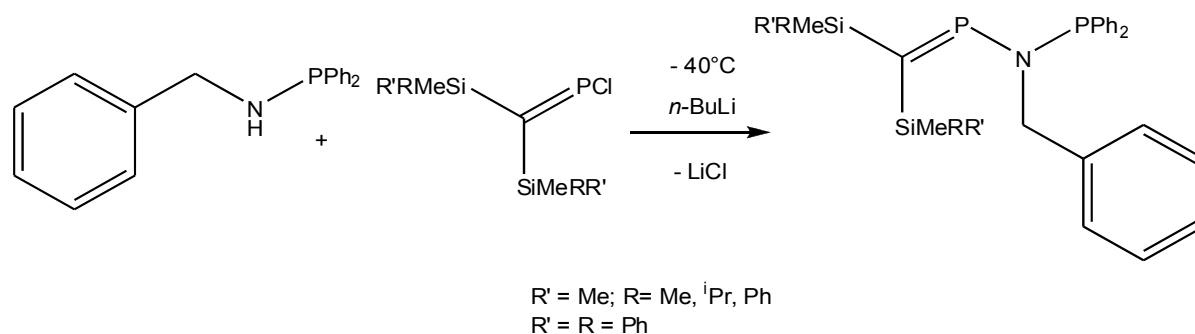


Abbildung 5.6: Umsetzungen der verschiedenen *P*-Chlorphosphaalkene mit *N*-Benzylaminodiphenylphosphan

Das koordinative Verhalten dieses neuen PNP-Liganden **2** wurde an $\text{Pt}(\text{COD})\text{Cl}_2$ und $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ getestet.

Bei der Umsetzung des Liganden mit $\text{Pt}(\text{COD})\text{Cl}_2$ wurden zur kristallographischen Charakterisierung geeignete Einkristalle eines „*P*-Chloroylid-Komplexes“ vom ungewöhnlichen LUNGU-Typ erhalten^[143] (Abbildung 5.7). Es handelt sich hierbei um den ersten Komplex dieser Art, der am Stickstoff keine sterisch anspruchsvolle Alkyl- oder Arylgruppe enthält.

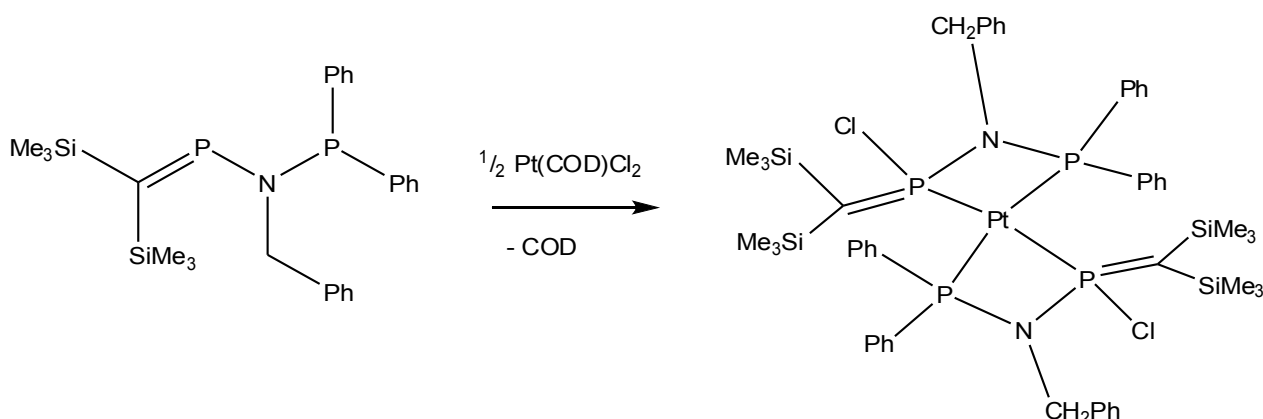


Abbildung 5.7: Reaktionsschema für die Bildung des 2:1-Pt-Komplexes in Analogie zu D. LUNGU^[143]

Aus der Umsetzung von Ligand **2** mit einem Überschuss an $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ wurden Einkristalle eines neuartigen dreikernigen Rhodium-Komplexes $[(\text{RhCl})_3(\text{COD})_2(\mathbf{2})]$ kristallographisch untersucht.

Ligand **2** weist in diesem Komplex sowohl eine η^1 -Koordination des Phosphanylphosphors als auch ein η^2 -Koordination der Phosphaalkenfunktion an dasselbe (zentrale) Rhodium-Atom auf. Zusätzlich ist der Phosphaalkenphosphor η^1 -koordiniert an eine $\text{RhCl}(\text{COD})$ -Einheit. Das dritte Rhodium-Atom mit dem anderen COD-Liganden ist über Chlorbrücken an das zentrale Rhodium-Atom koordiniert (Abbildung 5.8).

Diese überraschende Koordinationsweise des neuen PNP-Liganden **2** bietet Anregungen für zukünftige Untersuchungen.

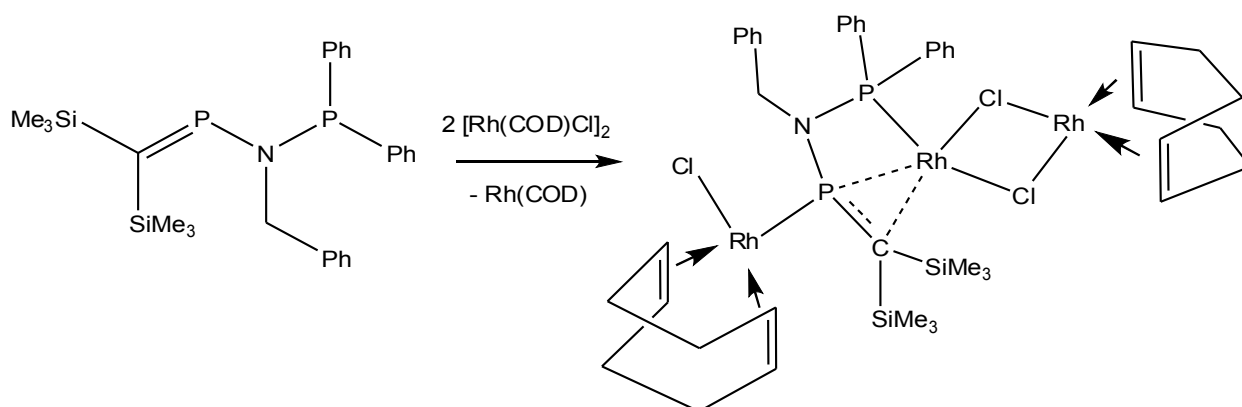


Abbildung 5.8: Reaktionsschema für die Bildung des dreikernigen Rhodium-Komplexes

6 Experimenteller Teil

6.1 Allgemeines

Die im folgenden beschriebenen Synthesen wurden unter Ausschluss von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit durchgeführt (Schlenktechnik). Bei allen Umsetzungen wurde nachgereinigter Stickstoff verwendet (BTS-Katalysator, BASF AG Ludwigshafen, $T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$; Sicapent® mit Indikator, E. Merck, Darmstadt). Die verwendeten Glasapparaturen wurden im Hochvakuum ausgeheizt und im Anschluss mit Inertgas befüllt. Zur Abtrennung von Feststoffen wurden, wenn nicht anders vermerkt, Umkehrfritten verwendet.

6.1.1 Mess- und Analysemethoden

Elementaranalysen

Die Elementaranalysen wurden im Analysenlabor des Institutes für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Braunschweig durchgeführt.

NMR-Spektroskopie

Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte in NMR-Laboratorien der Chemischen Institute und am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Braunschweig. Es wurde entweder ein AC-200-Spektrometer (^1H : 200.1 MHz, ^{13}C : 50.3 MHz, ^{29}Si : 39,8 MHz, ^{31}P : 81.0 MHz, ^{77}Se : 38.2 MHz) oder ein AM-400-Spektrometer (^1H : 400.1 MHz, ^{13}C : 100.6 MHz, ^{31}P : 162.0 MHz, ^{29}Si : 79.6 MHz) der Firma Bruker verwendet.

Die Spektren wurden bei Raumtemperatur aufgenommen. Chemische Verschiebungen (δ) sind in ppm und Kopplungskonstanten (J) in Hertz (Hz) angegeben. Nur die Beträge der Kopplungskonstanten sind angegeben. Sofern nicht anders vermerkt, wurde C_6D_6 als deuteriertes Lösungsmittel eingesetzt. Bei der Verwendung anderer deuterierter Lösungsmittel sind diese bei den NMR unter Angabe der chemischen Verschiebung vermerkt.

Schmelzpunkte

Die Schmelzpunkte der Feststoffe wurden mit dem Schmelzpunktbestimmungsgerät Büchi 535 in Schmelzpunktskapillaren bestimmt und nicht korrigiert.

Belichtung

Bei der Photoreaktion wurde ein Quecksilber-Hochdrucktauchlampe TQ 1781 der Firma Heraeus verwendet. Die Wellenlänge betrug 254 nm. Die Kühlung erfolgte über einen Kühlmantel, der an einen Kryostaten angeschlossen war. Als Kühlmittel diente technisches Ethanol.

6.1.2 Verwendete Chemikalien

Alle verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden^[118] getrocknet über Natriumdraht oder Molsieb in Braunglasflaschen unter Intergasatmosphäre gelagert.

Folgende Chemikalien wurden käuflich erworben:

Ammoniak, Adamantylamin, 1-Bromadamantan, *n*-Butyllithium (1.6 M in *n*-Hexan), *tert*-Butyllithium (1.7 M in *n*-Pentan), Phenyllithium (1,7 M in Di-*tert*-Butylether), Lithiumdiisopropylamid (2.5 M), *tert*-Butyldimethylchlorsilan, Chlormethyldiphenylsilan, Chlortrimethylsilan, Bromtrimethylsilan, Iodtrimethylchlorilan, DBO; Diisopropylamin, Diphenylchlorphosphan, Hexamethylchlorsilan, *iso*-Propylchlorid, *tert*-Butylchlorid, Magnesium (Späne für Grignard-Reaktionen), Magnesiumsulfat, Natrium, Kalium, Phosphortrichlorid; konzentrierte Salzsäure, Selen, Silberchlorid, Silbercyanid; Silberfluorid, Tetra-*n*-butylammoniumfluorid (auf Kieselgel), Tetrahydrothiophen, Triethylamin, Kaliumtetrachloroplatinat, [Rh(COD)Cl]₂, Zinnoxid, Zinndichlorid.

Folgende Chemikalien standen dem Arbeitskreis zur Verfügung:

Trimethylchlorgerman, Tetrachlorgerman, *P*-Chlor-bis[dimethylisopropylsilyl)methylen]phosphan, *P*-Chlor-bis[(dimethylphenylsilyl)methylen]phosphan. Tetragoldsäure, Germanium, Pt(nor)Cl₂, Pd(PhCN)Cl₂.

Folgende Chemikalien wurden entsprechend der Literaturvorschriften synthetisiert: Trichlormethylgerman, Dimethyldichlorgerman, Di-*tert*-butylchlorphosphan, Di-*iso*-propylchlorphosphan, Di-*tert*-butylphosphanylamin, *P*-Chlor-bis[(trimethylsilyl)methylen]phosphan, Tetrahydrothiophen-gold(I)-chlorid, Cyclooctadien-platin(II)-chlorid.

6.1.3 Entsorgung

Die Entsorgung der Chemikalien wurde nach gültigen Rechtsvorschriften (gem. der Chemikalienverordnung) unter dem Laborabzug und entsprechender Schutzkleidung durchgeführt.

Die Lösungsmittel wurden, wenn sie nicht destillativ getrennt und gereinigt wurden, in speziellen Behältern gesammelt und der Entsorgung zugeführt.

Schwefel- und selenhaltige Rückstände wurden zunächst mit verdünnter, dann mit konzentrierter Salpetersäure und, wenn keine vollständige Oxidation erfolgte, mit Königswasser behandelt. Durch nachfolgende Neutralisation wurden wässrige Lösungen erhalten, die speziellen Behältern gesammelt und der Entsorgung zugeführt wurden.

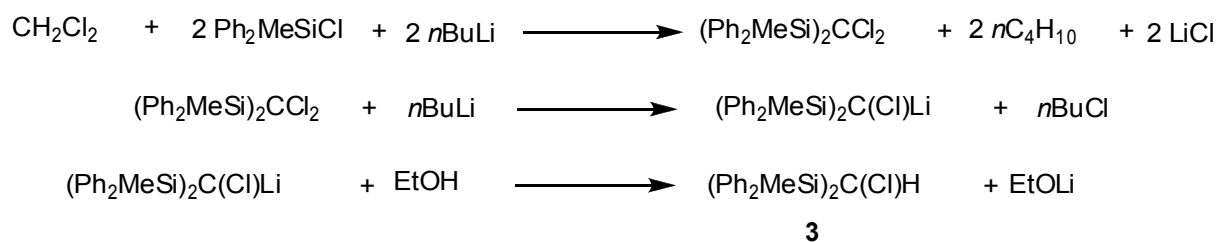
Die Phosphanreste und -abfälle wurden zunächst vorsichtig und unter Inertgas und Eiskühlung entweder mit verdünnter Wasserstoffperoxidlösung oder mit Brom, gelöst in Dichlormethan, oxidiert und so in die stabileren und weniger giftigen Phosphor(V)-Verbindungen überführt. Überschüssiges Brom wurde mit Natriumthiosulfat umgesetzt. Durch nachfolgende Neutralisation (immer noch unter Inertgas und Eiskühlung!) wurden wässrige Lösungen erhalten, die speziellen Behältern gesammelt und der Entsorgung zugeführt wurden.

6.2 Experimentelle Beschreibung eigener Umsetzungen und Reaktionen

6.2.1 Darstellung neuer Chlorphosphaalkene

6.2.1.1 Darstellung von *P*-Chlor-bis(methyldiphenylsilyl)methylenphosphan

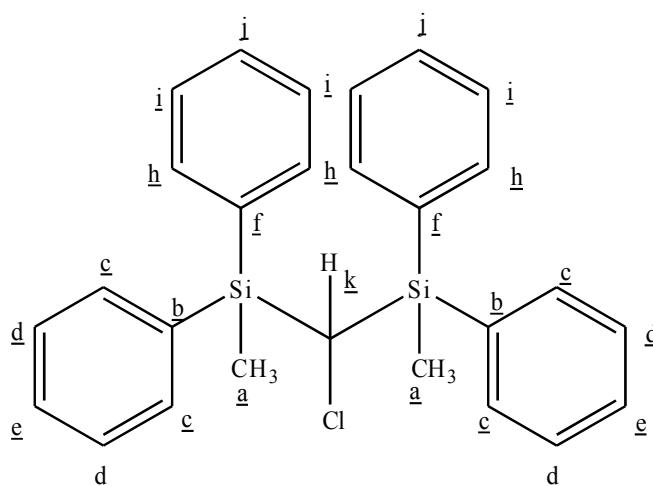
6.2.1.1.1 Darstellung von Bis(methyldiphenylsilyl)chlormethan



18.5 g (10.3 ml) (161,1 mmol) Dichlormethan und 75 g (322,2 mmol) Methyldiphenylchlorsilan werden in einem Lösungsmittelgemisch aus 117 ml Tetrahydrofuran, 42 ml Diethylether und 18 ml *n*-Pentan mit einer Pentan/Stickstoffmischung auf -110°C abgekühlt. Innerhalb von 4 Stunden werden 211 ml *n*-Butyllithium (1,6 M) unter Rühren zugetropft (Tropftrichter mit Kühlmantel; -55°C). Im Anschluss wird auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Lithiumchlorid fällt als weißer Feststoff aus.

Danach wird mit einer Ethanol/Stickstoffmischung auf -90°C gekühlt und weitere 106 ml *n*-Butyllithium (1,6 M) im selben Tropftrichter hinzugefügt. Nach beendeter Zugabe wird bei -70 - -90°C eine Stunde gerührt. Im Anschluss werden innerhalb einer halben Stunde 48 ml Ethanol (p.A.) zugetropft. Die Reaktionsmischung wird eine Stunde bei -40°C gehalten und danach 42,5 ml 6 N HCl zugetropft. Die Reaktionsmischung wird über Nacht auf Raumtemperatur gebracht.

Die Phasen werden getrennt und die wässrige mit Toluol extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Magnesiumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer soweit wie möglich eingengt. Durch die Zugabe von *n*-Pentan fällt die Zielverbindung als weißer Feststoff aus. Die Lösungsmittel werden im Hochvakuum entfernt.



Ausbeute: 46,9 g (65.3 %)

Smp: 110°C

¹H-NMR: $\delta = 0.03$ ppm (s, (a), $^2J_{(H\ Si)} = 2.04$ Hz), $\delta = 3.3$ ppm (s, (n), $^2J_{(H\ Si)} = 6.7$ Hz), $\delta = 6.9$ ppm (m, b-j))

¹³C-NMR: $\delta = 136.29$ ppm (s, (b)), $\delta = 135.29$ ppm (s, (c)), $\delta = 134.87$ ppm (s, (d)), $\delta = 134.32$ ppm (s, (e)), $\delta = 130.14$ ppm (s, (f)), $\delta = 129.75$ ppm (s, (h)), $\delta = 129.62$ (s, (i)), $\delta = 127.73$ ppm (s, (j)), $\delta = 1.12$ ppm (s, (k)), $\delta = -3.76$ ppm (s, (a)), $^1J_{(CSi)} = 12.85$ Hz)

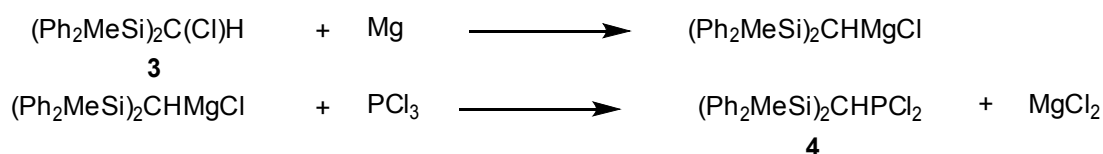
²⁹Si-NMR:

MS(EI, 70ev)

EA: ber.: C: 73.18 %, H: 6.14%

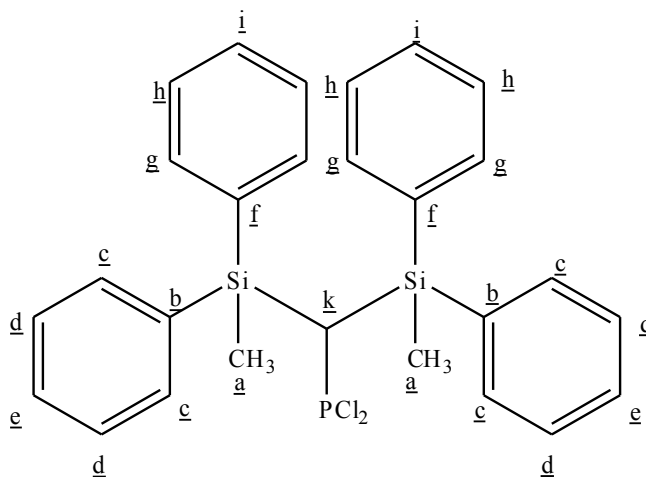
gef.: C: 71.89%, H: 6.034

6.2.1.1.2 Darstellung von Bis(methyldiphenylsilyl)methyldichlorphosphan



Eine Grignardlösung aus 46.9 g (106 mmol) Bis(methyldiphenylsilyl)chlormethan und 3,1 g (127 mmol) Magnesiumspänen werden bei 0°C zu 9,2 ml (106 mmol) Phosphortrichlorid in 30 ml Tetrahydrofuran getropft. Nach beendeter Zugabe wird Reaktionslösung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Bei 30 mbar wird die Hälfte des Lösungsmittels entfernt und durch die Zugabe von 200 ml n-Pentan das bei der Umsetzung entstandene Magnesiumchlorid ausgefällt. Nach Filtration werden die Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt.

Die zur Reaktionskontrolle durchgeführte ^{31}P -NMR-spektroskopische Untersuchung zeigt stets an, dass sich neben **4** bereits das Endprodukt einer baseninduzierten HCl-Eliminierung gebildet hat: *P*-Chlor-bis(methyldiphenylsilyl)methylenphosphan wird mit der für Phosphaalkene charakteristischen Verschiebung von 357 ppm beobachtet.



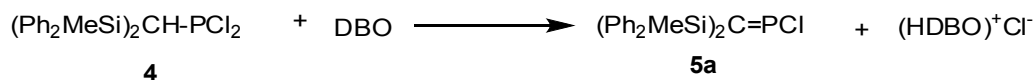
Ausbeute: 50 g (92 %)

^1H -NMR: $\delta = 0.28$ ppm (br s, (a)), $\delta = 2.9$ ppm (d, (k), $^2J_{\text{HP}} = 16$ Hz), $\delta = 7.7 - 6.9$ (m, (b-i))

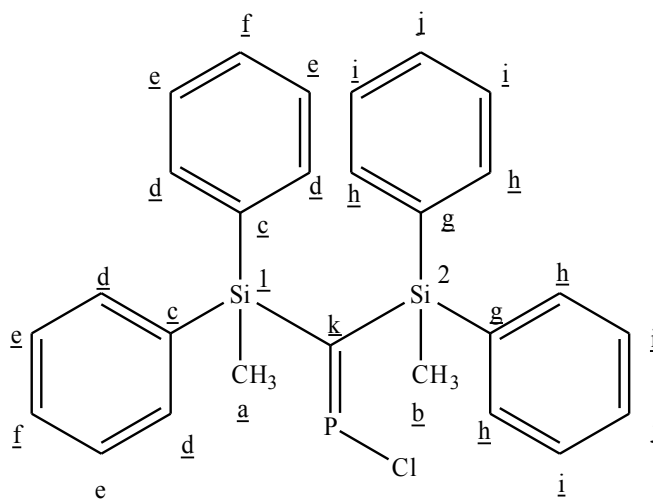
^{13}C -NMR: $\delta = 135.59$ ppm (s, (b)), $\delta = 135.34$ ppm (d, (c) $^4J_{\text{PC}} = 12.19$ Hz), $\delta = 134.87$ ppm (d, (d), $^5J_{\text{PC}} = 22.59$ Hz), $\delta = 129.96$ ppm (d, (e), $^6J_{\text{PC}} = 6.81$ Hz), $\delta = 129.63$ ppm (d, (f) $^3J_{\text{PC}} = 11.38$ Hz), $\delta = 128.12$ ppm (d, (g) $^4J_{\text{PC}} = 3.76$ Hz), $\delta = 128.04$ ppm (s, (h)), $\delta = 127.95$ ppm (s, (i)), $\delta = 31.55$ ppm (s, (k)), $\delta = -3.0$ ppm (s, (a))

^{31}P -NMR: $\delta = 215$ ppm (d, $^2J_{\text{P,H}} = 10$ Hz, $^2J_{\text{SiP}} = 32.9$ Hz, rel. I = 13.5) $(\text{Ph}_2\text{MeSi})_2\text{CH-PCl}_2$

$\delta = 358.9$ ppm (s, $^2J_{\text{PSi}} = 47.2$ Hz, rel. I = 5,7) $(\text{Ph}_2\text{MeSi})_2\text{C=PCl}$

6.2.1.1.3 Darstellung von *P*-Chlor-bis(methyldiphenylsilyl)methylenphosphan

50 g (98 mmol) Bis(methyldiphenylsilyl)methyldichlorphosphan werden in einer Mischung aus 50 ml *n*-Pentan und 20 ml Toluol gelöst und unter Eiskühlung mit der äquimolaren Menge Diazabicyclooctan (DBO) versetzt. Das Gemisch wird 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei die Bildung von $(\text{HDBO})^+\text{Cl}^-$ zu beobachten ist. Filtration und Entfernen der Lösungsmittel liefert einen gelb-braunen meist öligen Rückstand.



Ausbeute: 28.9 g (60%)

Smp: 34°C

¹H-NMR: $\delta = -0.13$ ppm (d, (a), $^4J_{\text{HP}} = 5.0$ Hz), $\delta = 0.09$ ppm (s, (b)) $\delta = 7.13$ ppm (br m, (c-j))

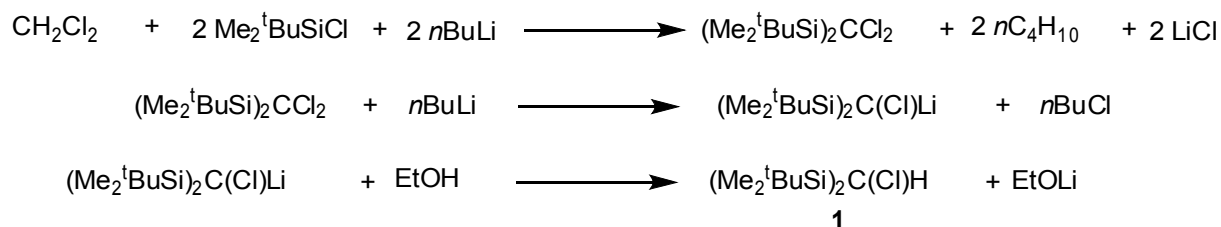
¹³C-NMR: $\delta = 188.98$ ppm (d, (k) $^1J_{\text{CP}} = 96.87$ Hz), $\delta = 136.32$ ppm (d, (g), $^4J_{\text{CP}} = 2.32$ Hz), $\delta = 135.62$ ppm (s, (h)), $\delta = 135.70$ (d, (i) $^5J_{\text{CP}} = 2.23$ Hz); $\delta = 135.26$ (s, (j)), $\delta = 134.69$ ppm (s, (c)); $\delta = 134.44$ (s, (d)), $\delta = 129.97$ (s, (e)), $\delta = 129.53$ ppm (s, (f)) $\delta = 0.00$ ppm (d, (b), $^3J_{\text{CP}} = 3.23$ Hz), $\delta = -1.91$ ppm (d, (a), $^3J_{\text{CP}} = 8.07$ Hz)

³¹P-NMR: $\delta = 359.3$ ppm (s, $^2J_{\text{PSi}} = 47.2$ Hz, rel. I = 13,5) $(\text{Ph}_2\text{MeSi})_2\text{C=P-Cl}$

$\delta = 366.6$ ppm (s, $^2J_{\text{PSi}} = 26.2$ Hz), rel. I = 1,8) $[(\text{Ph}_2\text{MeSi})_2\text{C=P}]_2\text{O}$

MS(EI, 70ev)**EA**:ber.: C: 68.5 %, H: 5.54 %

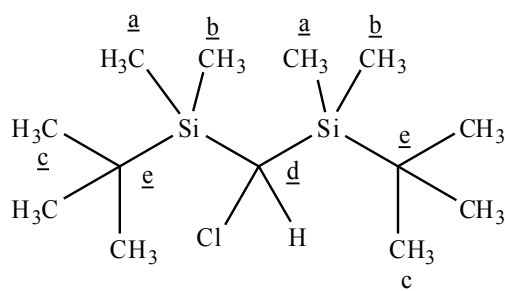
gef.: C: 68.26 %, H: 6.17 %

6.2.1.2 Darstellung von P-Chlor-bis(*tert*-butyldimethylsilyl)methylenphosphan**6.2.1.2.1 Darstellung von Bis(*tert*-butyldimethylsilyl)chlormethan**

9,6 g (6.1 ml) (83 mmol) CH_2Cl_2 und 25 g (166 mmol) *tert*-Butyldimethylchlorsilan werden in einem Lösungsmittelgemisch aus 67 ml Tetrahydrofuran, 24 ml Diethylether und 10 ml *n*-Pentan mit einer Stickstoff/Pentan-Kältemischung auf -110°C abgekühlt. Innerhalb von 3 Stunden werden 105 ml *n*-Butyllithium (1.6 M) über einen Tropftrichter mit Kühlmantel ($T = -55^\circ\text{C}$) unter Rühren hinzugefügt. Im Anschluss wird auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Lithiumchlorid fällt als weißer Feststoff aus.

Danach wird mit einer Ethanol/Stickstoffmischung auf -90°C gekühlt, und weitere 53 ml *n*-Butyllithium (1,6 M) werden innerhalb von 2 Stunden hinzugefügt. Nach beendeter Zugabe wird bei $-70 - -90^\circ\text{C}$ zwei Stunden gerührt. Im Anschluss werden innerhalb einer Stunde 30 ml Ethanol (p.A.) zugetropft. Die Reaktionsmischung wird eine Stunde bei -40°C gehalten und danach 24 ml 6 M HCl zugetropft. Die Reaktionsmischung wird über Nacht auf Raumtemperatur gebracht.

Die Phasen werden getrennt und die wässrige mit *n*-Pentan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Magnesiumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer soweit wie möglich eingengt. Der farblose zähflüssige Rückstand wird einer fraktionierten Vakuumdestillation unterzogen.

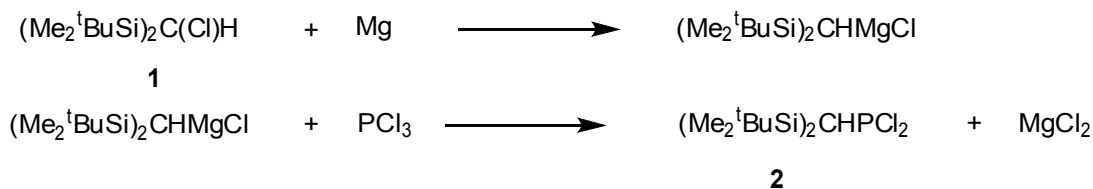


Ausbeute: 50 g

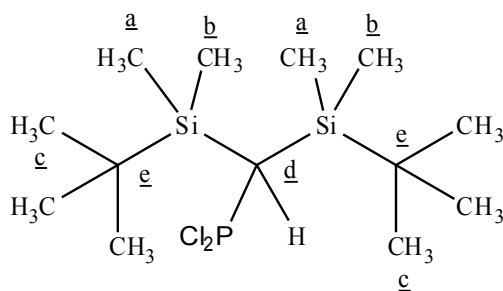
Sdp: 110°C (0.001 mbar)

¹H-NMR: $\delta = 0.11$ ppm (s, (a), $^2J_{(\text{HSi})} = 5.5$ Hz; 6H), $\delta = 0.28$ ppm (s, (b), $^2J_{(\text{HSi})} = 6.5$ Hz; 6 H), $\delta = 0.95$ ppm (s, (c); 18H), $\delta = 2.75$ ppm (s, (d), $^2J_{(\text{HSi})} = 7.2$ Hz; 1H)

6.2.1.2.2 Darstellung von Bis((*tert*-butyldimethylsilyl)methyldichlorophosphan



Eine Grignardlösung aus 4.4 g (15.7 mmol) Bis(*tert*-butyldimethylsilyl)chlormethan und 0.3 g (15.7 mmol) Magnesiumspänen werden bei 0°C zu 2.1 g (15.7 mmol) Phosphortrichlorid in 30 ml Tetrahydrofuran getropft. Nach beendeter Zugabe wird die Reaktionslösung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Bei 30 mbar wird die Hälfte des Lösungsmittels entfernt und durch die Zugabe von 200 ml *n*-Pentan das bei der Umsetzung entstandene Magnesiumchlorid ausgefällt. Nach Filtration werden die Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt.

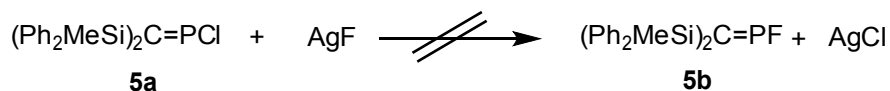
**Ausbeute:**

¹H-NMR: $\delta = 1.29$ ppm (d, (d) 1 H, $^2J_{\text{(HP)}} = 7.95$ Hz), $\delta = 0.85$ ppm (d, (e) 9 H $^4J_{\text{(HP)}} = 17.43$ Hz), $\delta = 0.06$ ppm (d, (a) 6H, $^4J_{\text{(HP)}} = 1.15$ Hz, $^2J_{\text{(HSi)}} = 6.45$ Hz), $\delta = 0.00$ ppm (d, (b) 6 H, $^4J_{\text{(HP)}} = 0.67$ Hz, $^2J_{\text{(HSi)}} = 6.62$ Hz)

Außerdem wird ein weiteres Signal beobachtet: $\delta = 0.32$ ppm (d, 3 H, $^xJ_{\text{(HP)}} = 2.17$ Hz)

³¹P-NMR: $\delta = 229.7$ ppm (s, rel. I = 2.3), $\delta = 226.2$ (s, rel. I = 13.5) , $\delta = 219.6$ ppm (s, rel. I = 2.8)

Die Linienbreite für das Resonanzsignal bei 226.2 ppm beträgt 17.1 Hz.

6.2.2 Halogensubstituierte Phosphaalkene**6.2.2.1 P-Fluor-bis(methyldiphenylsilyl)methylenphosphan****6.2.2.1.1 Umsetzung von P-Chlor-bis(methyldiphenylsilyl)methylenphosphan mit AgF**

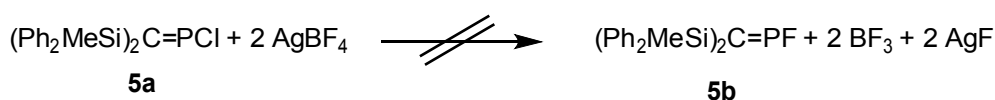
Es werden 1.35 g (2.9 mmol) *P*-Chlor-bis(methyldiphenylsilyl)methylenphosphan in 10 ml Toluol gelöst und mit 0.46 g (3.6 mmol) Silberfluorid versetzt. Die Reaktionsmischung rührt über 4 d unter Lichtausschluss.

³¹P-NMR: $\delta = 365.5$ (s, rel. I = 13.5), $\delta = 359.5$ (s, rel. I = 11.5), $\delta = 250.6$ (s, rel. I = 2.79), $\delta =$

214.9 (s, rel. I = 2.63), δ = 51.6 (s, rel. I = 3.24), δ = 39.1 (s, rel. I = 3.06), δ = 25.1 (s, rel. I = 2.86)

Darunter kann offenbar kein Signal mit einer P-F-Kopplung beobachtet werden.

6.2.2.1.2 Umsetzung von *P*-Chlor-bis(methyldiphenylsilyl)methylenphosphan mit AgBF₄

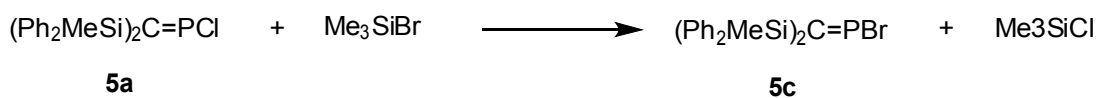


Es werden 1.35 g (2.9 mmol) *P*-Chlor-bis(methyldiphenylsilyl)methylenphosphan in 10 ml Toluol gelöst und mit 0.7g (3.6 mmol) Silbertetrafluoroborat versetzt. Die Reaktionsmischung rührt über 4 d unter Lichtausschluss.

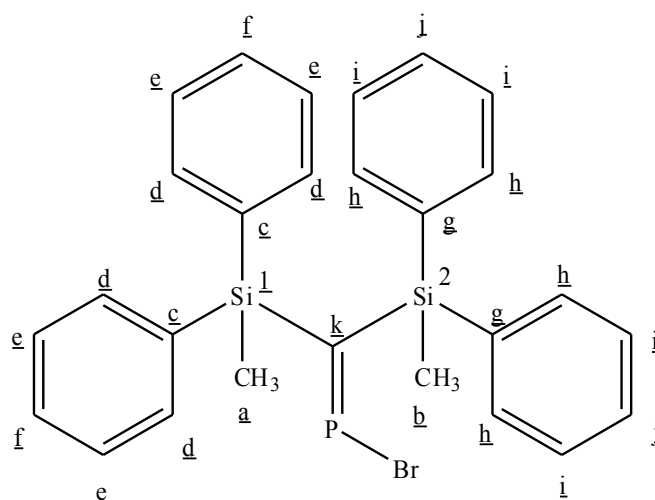
³¹P-NMR: Es wird lediglich eine Vielzahl von Signalen im Bereich von 50 bis 0 ppm beobachtet.

Darunter kann offenbar kein Signal mit einer P-F-Kopplung beobachtet werden.

6.2.2.2 *P*-Brom-bis(methyldiphenylsilyl)methylenphosphan



1 g (2.1 mmol) *P*-Chlor-bis(methyldiphenylsilyl)methylenphosphan, gelöst in 15 ml Toluol, werden bei Raumtemperatur mit 0,38 g (2.6 mmol) Trimethylbromsilan versetzt und 24 h gerührt. Die Reaktionskontrolle mittels ³¹P-NMR zeigt eine unvollständige Umsetzung an. Darauf wird 24 h bei 50°C gerührt. Im Anschluss wird die Reaktionsmischung im Hochvakuum bis zur Trockne eingengt und der bräunliche Feststoff NMR-spektroskopisch untersucht.



Ausbeute: 0.82 g (75 %)

¹H-NMR: $\delta = 0.03$ ppm (d, (a), $^4J_{\text{HP}} = 3.32$ Hz), $\delta = 0.12$ ppm (s, (b)), $\delta = 7.12 - 6.72$ (br m, (c-j))

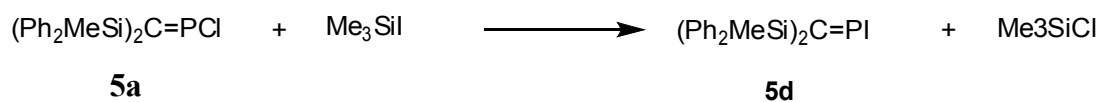
¹³C-NMR: $\delta = 193.17$ ppm (d, (k), $^1J_{\text{CP}} = 99.81$ Hz), $\delta = 136.02$ ppm (s, (g)), $\delta = 135.67$ (d, (h), $^4J_{\text{CP}} = 2.61$ Hz)), $\delta = 135.21$ ppm (d, (i), $^5J_{\text{CP}} = 5.41$ Hz), $\delta = 135.21$ ppm (s, (j)), $\delta = 130.02$ ppm (s, (c)), $\delta = 129.77$ ppm (s, (d)), $\delta = 129.55$ ppm (s, (e)), $\delta = 129.31$ ppm (s, (f)), $\delta = -0.37$ ppm (d, (b), $^3J_{\text{CP}} = 3.63$ Hz), $\delta = -2.07$ ppm (d, (a), $^3J_{\text{CP}} = 7.84$ Hz)

³¹P-NMR: $\delta = 369.9$ ppm (s, $^2J_{\text{PSi}} = 47.1$ Hz)

EA: ber.: C: 62.66 %, H: 5.06

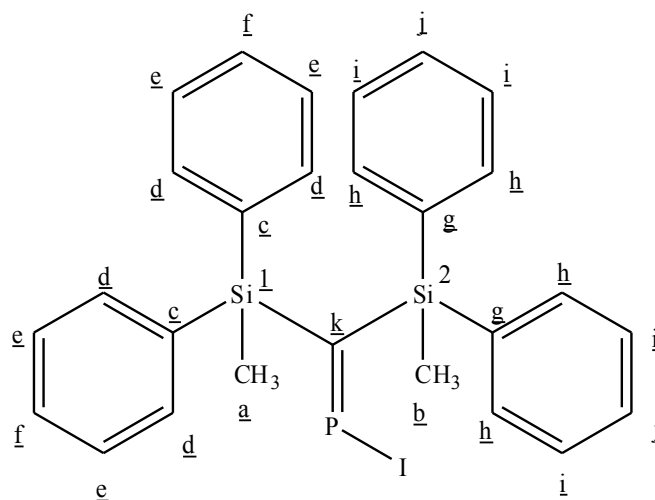
gef.: C: 63.68 %, H: 5.62 %

6.2.2.3 P-Iod-bis(methyldiphenylsilyl)methylenphosphan



1 g (2.1 mmol) *P*-Chlor-bis(methyldiphenylsilyl)methylenphosphan, gelöst in 15 ml Toluol, werden bei Raumtemperatur mit 0,5 g (2.7 mmol) Trimethyliodsilan versetzt und 24 h gerührt. Die Reaktionskontrolle mittels ³¹P-NMR zeigt eine unvollständige Umsetzung an. Darauf wird 24 h bei 50°C gerührt. Im Anschluss wird die Reaktionsmischung im Hochvakuum bis zur Trockne

eingengt und der bräunliche Feststoff NMR-spektroskopisch untersucht.



Ausbeute: 0.95 g (80%)

¹H-NMR: $\delta = 0.18$ ppm (d, (a), $^4J_{\text{HP}} = 3.31$ Hz), $\delta = 0.24$ ppm (s, (b)), 7.36 – 7.26 (br m, (c-j))

¹³C-NMR: $\delta = 200.01$ ppm (d, (k) $^1J_{\text{CP}} = 102.78$ Hz), $\delta = 136.03$ ppm (s, (g)), $\delta = 135.62$ (d, (h), $^3J_{\text{CP}} = 0.36$ Hz), $\delta = 135.26$ ppm (d, (i), $^4J_{\text{CP}} = 0.26$ Hz), $\delta = 134.83$ (s, (j)), $\delta = 134.69$ ppm (s, (c)), $\delta = 130.02$ ppm (s, (d)), $\delta = 129.60$ (s, (e)), $\delta = 129.31$ ppm (s, (f)), $\delta = -1.24$ ppm (d, (b), $^3J_{\text{CP}} = 3.49$ Hz), $\delta = -2.11$ ppm (d, (a), $^3J_{\text{CP}} = 9.10$ Hz)

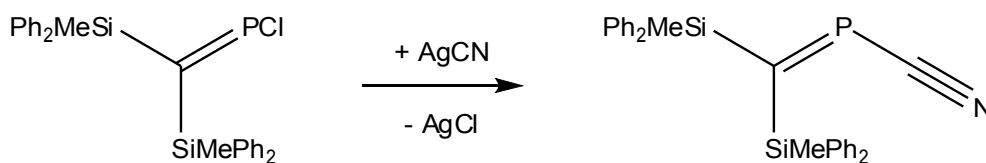
³¹P-NMR: $\delta = 387.0$ ppm (s, $^2J_{\text{PSi}} = 46.7$ Hz)

EA:ber.: C: 57.44 %, H: 4.64

gef.: C: 58.25 %, H: 5.26 %

6.2.2.4 *P*-Cyano-bis(methyldiphenylsilyl)methylenphosphan

(Kooperation mit Dipl. Chem. Antje Riecke)



1 g (2.1 mmol) *P*-Chlor-bis(methyldiphenylsilyl)methylenphosphan, gelöst in 15 ml Toluol, werden bei Raumtemperatur mit 0,36 g (2.7 mmol) Silbercyanid versetzt und 24 h unter Lichtausschluss gerührt. Die Reaktionskontrolle mittels ^{31}P -NMR zeigt eine unvollständige Umsetzung an.

^{31}P -NMR: $\delta = 359.3$ ppm (s, $^2J_{(\text{PSi})} = 47.2$ Hz, rel. I = 13.5; $(\text{MePh}_2\text{Si})_2\text{C}=\text{P}-\text{Cl}$), $\delta = 262.1$ ppm (s, $^2J_{(\text{PSi})} = 45.8$ Hz, rel. I = 1.38, $(\text{MePh}_2\text{Si})_2\text{C}=\text{P}-\text{CN}$)

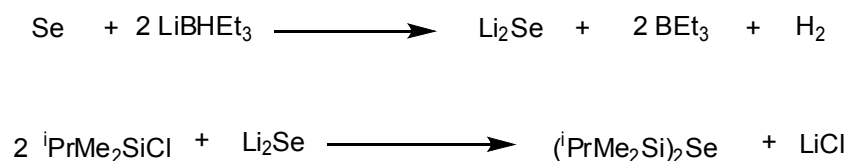
Der Versuch, die Vollständigkeit der heterogenen Reaktion mittels Aktivierung im Ultraschallbad zu erzwingen, führte zur oxidativen Zersetzung der Reaktionsmischung.

^{31}P -NMR: Es werden etwa 15 Signale im Bereich von 50 bis 0 ppm beobachtet, die keiner bekannten Verbindung zugeordnet werden können.

6.2.3 Verbrückte Phosphaalkene

6.2.3.1 Darstellung der Ausgangsverbindungen

6.2.3.1.1 Darstellung von Bis(dimethylisopropylsilyl)selenid



Es werden 35 ml einer 1 M Lösung von Triethylborid in Tetrahydrofuran vorgelegt und auf -20°C gekühlt. Dann werden 1.26 g (16 mmol) Selen hinzugefügt und die Reaktionslösung unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmt. Nach weiteren 12 h bildet sich eine weiße Suspension aus

Lithiumselenid. Dann werden unter Rühren bei 0°C und Lichtausschluß 4.37 g (32 mmol) Chlorisopropydimethylsilan hinzugegeben und einen weiteren Tag bei Raumtemperatur gerührt. Es wird eine Braunfärbung der Lösung beobachtet. Das Abtrennen von festen Rückständen und das Entfernen der Lösungsmittel im Hochvakuum liefert einen öligen Rückstand, der fraktioniert destilliert wird. Die Daten der eigenen Umsetzung stimmen mit denen hier angeführten von J. MAHNKE und D. SEWING überein^[86,122].

Ausbeute: 2.92 g (65%)

Spd.: 90°C (0.2 mbar)

¹H-NMR: $\delta = 0.3$ ppm (s, Si-CH₃), $\delta = 1.0$ ppm (m, Si-C(H)-(CH₃)₂,

$\delta = 1.0$ ppm (d, Si-C(H)-(CH₃)₂)

¹³C-NMR: $\delta = 0.3$ ppm (s, Si-CH₃), $\delta = 17.6$ ppm (s, Si-C(H)-(CH₃)₂),

$\delta = 17.8$ ppm (s, (Si-C(H)-(CH₃)₂))

²⁹Si-NMR: $\delta = 18.7$ ppm (s, ¹J_(Si,Se) = 114.8 Hz)

⁷⁷Se-NMR: $\delta = -419.1$ ppm (s, ¹J_(Si,Se) = 114.8 Hz)

MS: $m/z = 282$ [M]⁺, 267 [M-Me]⁺, 239 [M-ⁱPr]⁺, 197 [M-2C₃H₆]⁺, 175 [ⁱPrMe₂SiSiMe₃]⁺,

147 [Me₃SiSiMe₃+H]⁺, 133 [Me₃SiSiMe₂H+H]⁺, 101 [ⁱPrMe₂Si]⁺, 73 [SiMe₃]⁺, 59 [Me₂HSi]⁺

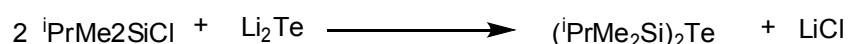
43 [ⁱPr]⁺

EA: C₁₀H₂₆SeSi₂ (281.4 g/mol)

ber.: C: 46.68 % H: 9.31%

gef.: C: 42.4% H: 9.31 %

6.2.3.1.2 Darstellung von Bis(dimethylisopropylsilyl)tellurid



Es werden 35 ml einer 1 M Lösung von Triethylborhydrid in Tetrahydrofuran vorgelegt und auf -20°C gekühlt. Dann werden 2.04 g (16 mmol) Tellur hinzugefügt und die Reaktionslösung unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmt. Nach weiteren 12 h bildet sich eine weiße Suspension aus Lithiumtellurid. Dann werden unter Rühren bei 0°C und Lichtausschluß 4.37 g (32 mmol) Chlorisopropyldimethylsilan hinzugegeben und einen weiteren Tag bei Raumtemperatur gerührt. Es wird eine Braunfärbung der Lösung beobachtet. Die leichtflüchtigen Bestandteile werden bei 20 mbar und vorsichtigem Erwärmen bis 60°C entfernt. Die Destillation des Rückstandes führt bei 88°C und 0.1 mbar zur Zielverbindung. Die Daten der eigenen Umsetzung stimmen mit denen hier angeführten von J. MAHNKE überein^[86,122].

Ausbeute: 3.64 g (69%)

Spd.: 88°C (0.1 mbar)

$^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.45 \text{ ppm}$ (s, Si-CH₃), $\delta = 0.8\text{-}1.1 \text{ ppm}$ (m, Si-C(H)-(CH₃)₂ und Si-C(H)-(CH₃)₂),

$^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 1.99 \text{ ppm}$ (s, Si-CH₃), $\delta = 15.7 \text{ ppm}$ (s, Si-C(H)-(CH₃)₂),

$\delta = 18.3 \text{ ppm}$ (s, (Si-C(H)-(CH₃)₂))

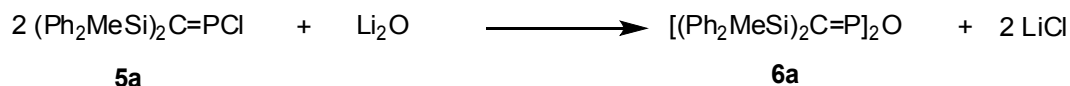
$^{125}\text{Te-NMR}$: $\delta = -1004.8 \text{ ppm}$ (s, $^1J_{(\text{Si},\text{Te})} = 295 \text{ Hz}$)

MS: $m/z = 332 [\text{M}]^+$, $317 [\text{M-Me}]^+$, $289 [\text{M-}^i\text{Pr}]^+$, $273 [\text{M-C}_3\text{H}_6]^+$, $259 [\text{M-}^i\text{Pr-2Me}]^+$,

$247 [\text{M-}^i\text{Pr-C}_3\text{H}_6]^+$, $230 [\text{TeSi}_2(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2]^+$, $216 [\text{TeSi}_2(\text{CH}_3)_2]^+$, $186 [\text{TeSi}_2]^+$,

$173 [\text{TeCH}_3\text{H}_7]^+$, $101 [^i\text{PrMe}_2\text{Si}]^+$, $73 [\text{SiMe}_3]^+$, $59 [\text{Me}_2\text{HSi}]^+$

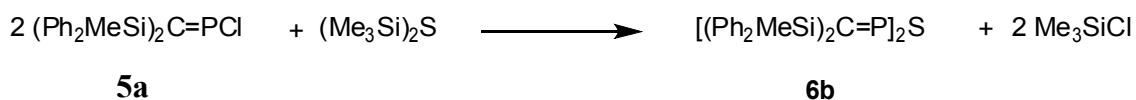
6.2.3.2 Di[bis(methyldiphenylsilyl)methylenphosphanyl]oxid



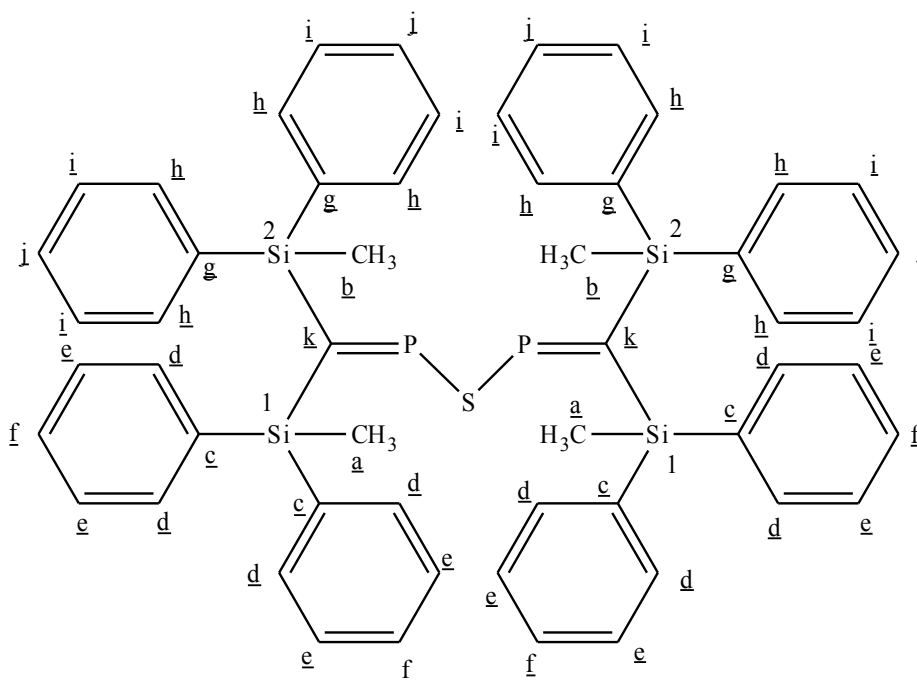
Es werden 0.09g (3.2 mmol) Li₂O in 10 ml THF vorgelegt und bei Raumtemperatur mit 3 g (6.3 mmol) *P*-Chlor-bis(methyldiphenylsilyl)methylenphosphan, suspendiert in 15 ml THF, versetzt. Die Reaktionsmischung wird eine Woche bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionskontrolle mittels ³¹P-NMR zeigt eine unvollständige Umsetzung an. Es wird daraufhin eine Aktivierung im Ultraschallbad vorgenommen. Mittels ³¹P-NMR wird die quantitative Umsetzung des Edukts bestätigt. Die Reaktionsmischung wird filtriert und im Hochvakuum bis zur Trockne eingengt.

³¹P-NMR: δ = 366.59 ppm (s, ²J_(PSi) = 26.23 Hz)

6.2.3.3 Di[bis(methyldiphenylsilyl)methylenphosphanyl]sulfid



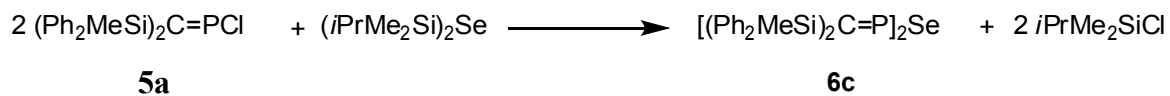
Es werden 0.3 g (1.75 mmol) Bis(trimethylsilyl)sulfid in 5 ml Toluol vorgelegt und mit 1.7 g (3.5 mmol) *P*-Chlor-bis(methyldiphenylsilyl)methylenphosphan in 5 ml Toluol versetzt. Dann wird die Reaktionsmischung auf 60° C erhitzt. Nach einer Woche hatte sich die Lösung gelb verfärbt. Das Lösungsmittel und das bei der Reaktion entstandene Chlorsilan werden im Hochvakuum entfernt.



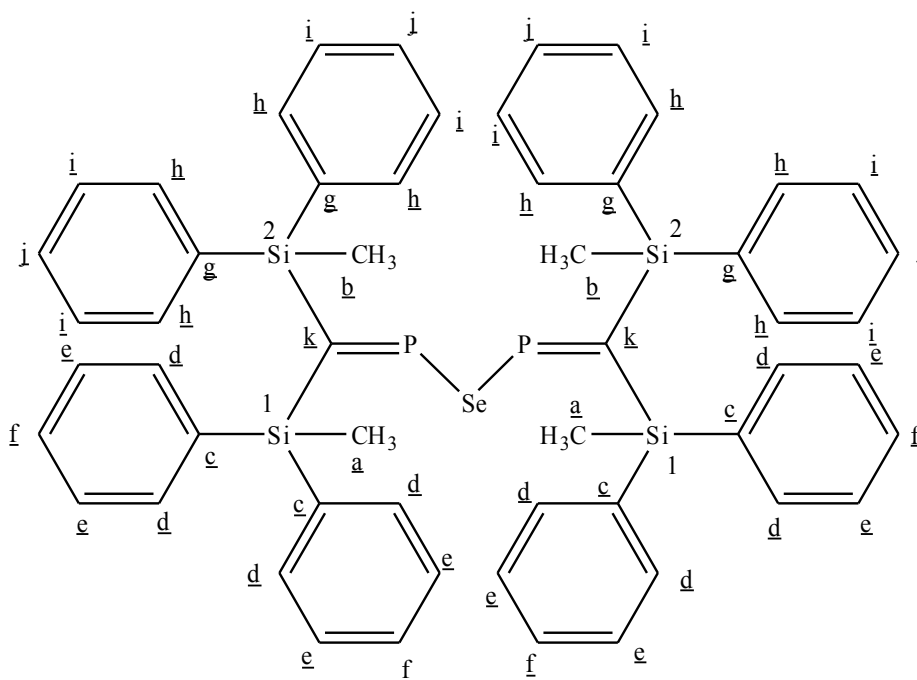
Ausbeute: 1.01 g (63%)

^{31}P -NMR: $\delta = 383.7$ ppm (s, $^2J_{(\text{PSi})} = 22.3$ Hz)

6.2.3.4 Di[bis(methyldiphenylsilyl)methylenphosphanyl]selenid



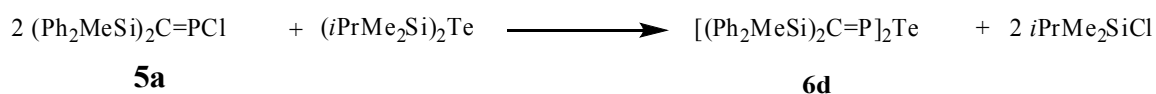
Es werden 0.5 g (1.75 mmol) Bis(dimethylisopropylsilyl)selenid in 5 ml Toluol vorgelegt und mit 1.7 g (3.5 mmol) *P*-Chlor-bis(methyldiphenylsilyl)methylenphosphan in 5 ml Toluol versetzt. Dann wird die Reaktionsmischung auf 60° C erhitzt. Nach einer Woche hatte sich die Lösung gelb verfärbt. Das Lösungsmittel und das bei der Reaktion entstandene Chlorsilan werden im Hochvakuum entfernt.



Ausbeute: 1.2 g (69%)

³¹P-NMR: $\delta = 414.0$ ppm (s, $^1J_{(P,Se)} = 294.3$ Hz, $^2J_{(PSi)} = 21.5$ Hz)

6.2.3.5 Di[bis(methyldiphenylsilyl)methylenphosphanyl]tellurid



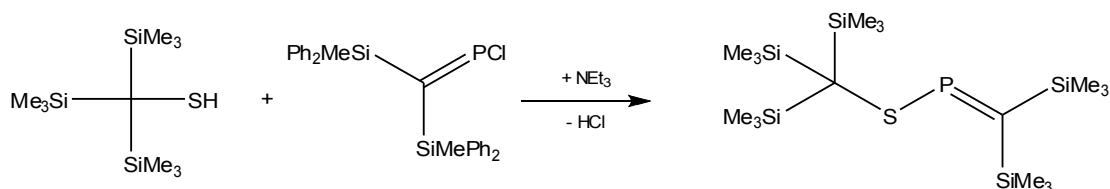
Es werden 0.35 g (1.06 mmol) Bis(dimethylisopropylsilyl)tellurid in 5 ml Toluol vorgelegt und mit 1.0 g (2.11 mmol) *P*-Chlor-bis(methyldiphenylsilyl)methylenphosphan in 5 ml Toluol versetzt. Schon nach dem Zusammengeben der Edukte scheidet sich elementares Tellur als schwarzer Niederschlag ab. Dann wird die Reaktionsmischung auf 60° C erhitzt. Nach einer Woche hatte sich die Lösung gelb verfärbt. Das Lösungsmittel und das bei der Reaktion entstandene Chlorsilan werden im Hochvakuum entfernt. Das Abziehen des Lösungsmittels führt zur Zersetzung des Produktes, so dass die Zielverbindung lediglich ³¹P-NMR-spektroskopisch charakterisiert wird.

³¹P-NMR: $\delta = 455$ ppm (s, $^1J_{(P,Te)} = 613.7$ Hz, $^2J_{(PSi)} = 21.6$ Hz)

Es werden zusätzlich noch etwa 20 Signale im Bereich von 50 bis 0 ppm beobachtet, die keiner bekannten Verbindung zugeordnet werden können.

6.2.3.6 Orientierende Experimente mit Thiophosphaalkenen

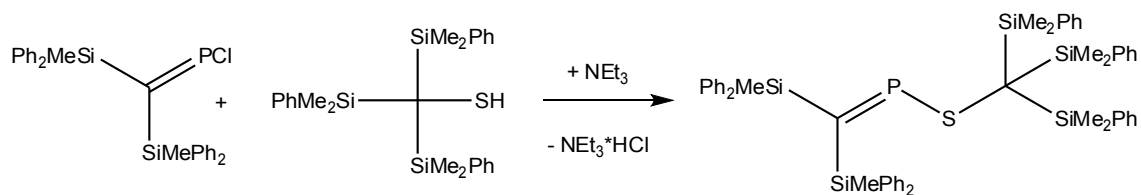
6.2.3.6.1 Umsetzung von *P*-Chlor-bis(methyldiphenylsilyl)methylenphosphan mit Tris(trimethylsilyl)methylthiol



Es werden 1 g (2.1 mmol) *P*-Chlor-[bis[methyldiphenylsilyl)methylen]phosphan und 0.3 ml (2.1 mmol) Triethylamin in 10 ml Toluol vorgelegt. Bei -10°C werden 0.5 g (2.1 mmol) Tris(trimethylsilyl)methylthiol in 10 ml Toluol zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird über Nacht gerührt und die Reaktionslösung dabei auf Raumtemperatur erwärmt. Zur Abtrennung des Ammoniumsalzes werden 15 ml *n*-Pentan hinzu gegeben und über einer Umkehrfritte filtriert. Die Lösungsmittel werden im Hochvakuum entfernt.

³¹P-NMR: $\delta = 416.7$ ppm (s, $^2J_{\text{(PSi)}} = 46.3$ Hz, rel. I = 8.26), $\delta = 366.6$ ppm (s, $^2J_{\text{(PSi)}} = 23.2$ Hz, rel. I = 1.85), $\delta = 359.3$ ppm (s, $^2J_{\text{(PSi)}} = 47.2$ Hz, rel. I = 13.5)

6.2.3.6.2 Umsetzung von *P*-Chlor-bis(methyldiphenylsilyl)methylenphosphan mit Tris(phenyldimethylsilyl)methylthiol



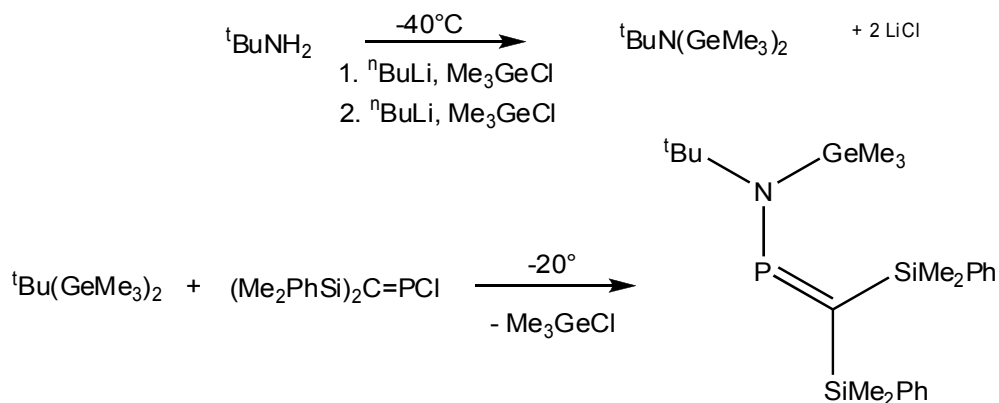
Es werden 1 g (2.1 mmol) *P*-Chlor-[bis[methyldiphenylsilyl)methylen]phosphan und 0.3 ml (2.1 mmol) Triethylamin in 10 ml Toluol vorgelegt. Bei -10°C werden 0.9 g (2.1 mmol) Tris(phenyldimethylsilyl)methylthiol in 10 ml Toluol zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird über Nacht gerührt und die Reaktionslösung dabei auf Raumtemperatur erwärmt. Zur Abtrennung des Ammoniumsalzes werden 15 ml *n*-Pentan hinzu gegeben und über einer Umkehrfritte filtriert. Die Lösungsmittel werden im Hochvakuum entfernt.

³¹P-NMR: $\delta = 416.00$ ppm (s, $^2J_{(\text{PSi})} = 46.5$ Hz, rel. I = 8.82), $\delta = 190.7$ ppm (s, $^xJ_{(\text{PSi})} = 31.3$ Hz, rel. I = 6.38)

Es werden zusätzlich noch etwa 10 Signale im Bereich von 50 bis 0 ppm beobachtet, die keiner bekannten Verbindung zugeordnet werden können.

6.2.4 Reaktionen zur PNP-Verküpfung via Germylierung von ^tBuNH₂

6.2.4.1 In situ Umsetzung eines Germylamins mit *P*-Chlor-bis(dimethylphenylsilyl)methylenphosphan



Es werden 0.09 g (1.3 mmol) ^tBuNH₂ in *n*-Pentan vorgelegt und bei -40° C mit 0.7 ml (1.3 mmol) ^tBuLi deprotoniert. Ebenfalls bei -40°C werden 0.2 g (1.3 mmol) Me₃GeCl hinzugefügt. Nach einer Stunde Reaktionszeit, während derer die Mischung bei -40°C gehalten wird, erfolgt die zweite Deprotonierung mit 0.7 ml (1.3 mmol) ^tBuLi und eine erneute Zugabe von 0.2 g (1.3 mmol) Me₃GeCl.

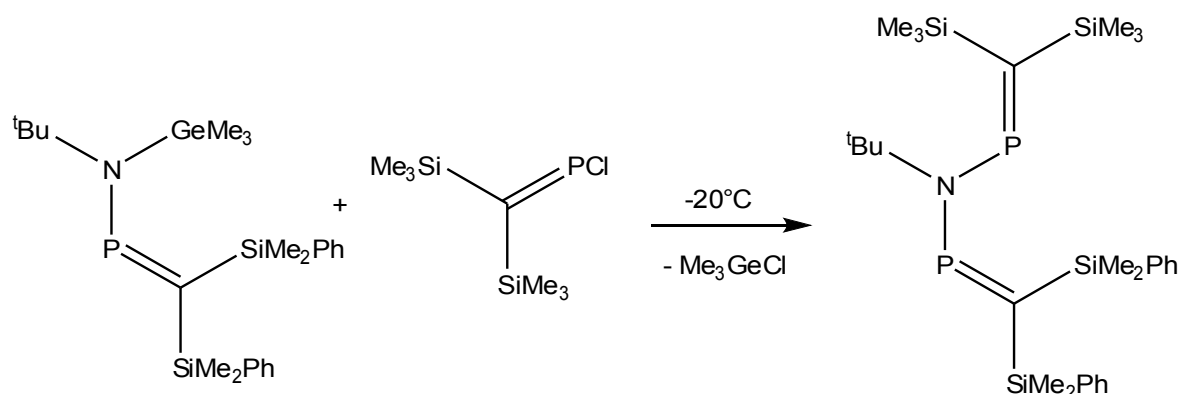
Die Reaktionsmischung wird ¹³C-NMR-spektroskopisch untersucht.

¹³C-NMR: δ = -2.34 ppm (s)

Zu der Reaktionslösung werden bei -20°C 0.4 g (1.3 mmol) *P*-Chlor-bis(dimethylphenylsilyl)-methylenphosphan in 15 ml *n*-Pentan gegeben. Die Reaktionsmischung rührt über Nacht, erwärmt sich dabei auf Raumtemperatur und wird ³¹P-NMR-spektroskopisch vermessen.

³¹P-NMR: δ = 375.2 ppm (s, rel. I = 0.8), δ = 313.2 ppm (s, rel. I = 10.8)

6.2.4.2 Umsetzung des germylierten Aminophosphaalkens mit *P*-Chlor-bis(trimethylsilyl)-methylenphosphan



Zu der vermessenen Reaktionslösung werden bei -20°C 0.29 g (1.3 mmol) *P*-Chlor-bis(trimethylsilyl)methylenphosphan in 10 ml *n*-Pentan gegeben. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird die Mischung ^{31}P -NMR-spektroskopisch vermessen.

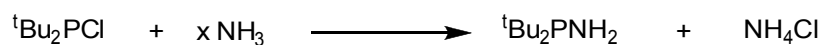
^{31}P -NMR: $\delta = 368.2$ ppm (s), $\delta = 346.2$ ppm (s), $\delta = 313.3$ ppm (s)

Die relativen Intensitäten konnten für diese Messung nicht ermittelt werden. Das geschätzte Verhältnis der Signale liegt bei 1:4:1. Die Signale mit den chemischen Verschiebungen von 368.2 und 346.2 erscheinen leicht verbreitert.

6.2.5 Reaktionen zur PNP-Verknüpfung an $t\text{Bu}_2\text{PNH}_2$

6.2.5.1 Darstellung der Ausgangsverbindung

6.2.5.1.1 Umsetzung von Di-*tert*-butylchlorphosphan in flüssigem NH_3



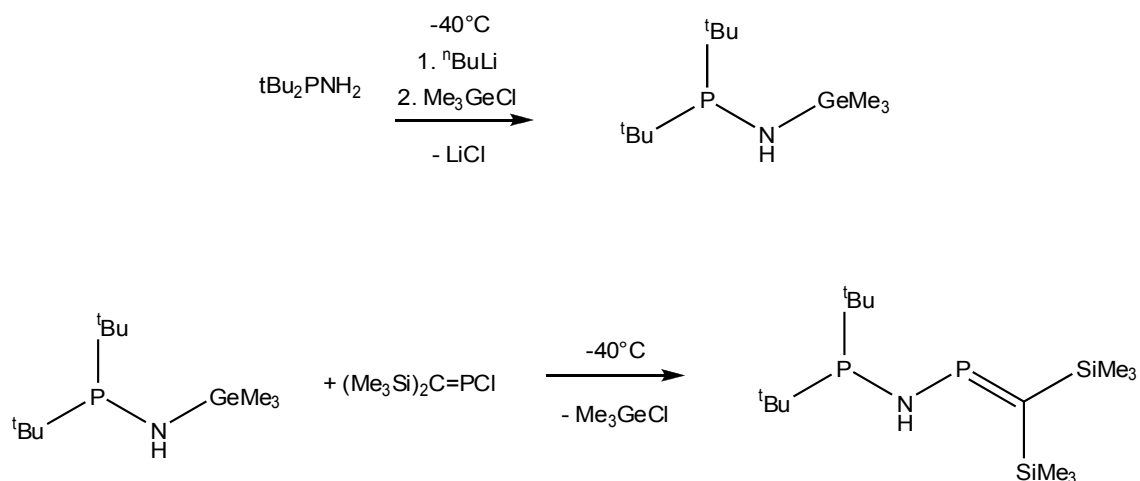
25 g (138.3 mmol) $^t\text{Bu}_2\text{PCl}$ werden in 25 ml Diethylether werden bei -50°C unter starkem Rühren zu etwa 25 ml über KOH und Molsieb (3 \AA) getrocknetem Ammoniak getropft. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird durch Zugabe von 30 ml *n*-Pentan das bei der Reaktion ausgefallene Ammoniumchlorid gefällt, abfiltriert, die Lösungsmittel bei 30 mbar entfernt und dann im Hochvakuum fraktioniert destilliert.^[84] Die Zielverbindung wird als farblose äußerst luftempfindliche Flüssigkeit erhalten.

Ausbeute: 20.5 g (92%)

Sdp.: $33\text{--}34^{\circ}\text{C}$ (2 Torr)

³¹P-NMR: $\delta = 62.3$ ppm (s)

6.2.5.2 Umsetzung von $t\text{Bu}_2\text{PNH}_2$ mit je einem Äquivalent Me_3GeCl und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}=\text{PCl}$



Trimethylgermylamino-di-*tert*-butyl-phosphin wird nach der Vorschrift aus 6.2.5.2 in situ generiert und bei -40°C mit der äquimolaren Menge von *P*-Chlor-bis(trimethylsilyl)methylen umgesetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird die Reaktionsmischung ^{31}P -NMR-spektroskopisch vermessen.

³¹P-NMR: $\delta = 368.8$ ppm (d, $^2J_{(\text{PP})} = 52.1$ Hz, rel. I = 2.9); $\delta = 357.2$ 8 ppm (s, rel. I = 4.1), $\delta = 352.7$ (s, rel. I = 0.39), $\delta = 344.5$ (s, rel. I = 4.45), $\delta = 325.5$ ppm (d, $^2J_{(\text{PP})} = 173.1$ Hz, rel. I = 5.3); $\delta = 76.5$ ppm (d, $^1J_{(\text{PP})} = 173.3$ Hz, rel. I = 9.9), $\delta = 53.4$ ppm (d, $^2J_{(\text{PP})} = 52.3$ Hz, rel. I = 12.5)

Zusätzlich werden etwa 10 Peaks im Bereich zwischen 50-0 ppm beobachtet, die keiner bekannten Verbindung zugeordnet werden können. Die relativen Intensitäten für diese Signale liegen zwischen 0.3 und 3.5.

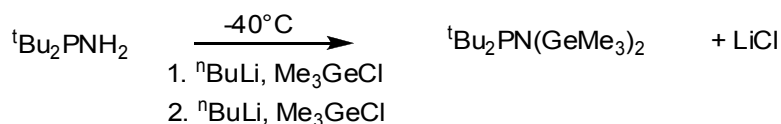
Die ^{31}P -NMR-spektroskopische Messung wird 24 h später wiederholt.

³¹P-NMR: $\delta = 368.8$ ppm (d, $^2J_{(\text{PP})} = 52.1$ Hz, rel. I = 1.7); $\delta = 357.2$ 8 ppm (s, rel. I = 2.4), $\delta = 352.7$ (s, rel. I = 0.39), $\delta = 325.5$ ppm (d, $^2J_{(\text{PP})} = 173.1$ Hz, rel. I = 5.9); $\delta = 76.5$ ppm (d, $^1J_{(\text{PP})} = 173.3$ Hz, rel. I = 11.5), $\delta = 53.4$ ppm (d, $^2J_{(\text{PP})} = 52.3$ Hz, rel. I = 11.5)

Zusätzlich werden etwa 10 Peaks im Bereich zwischen 50-0 ppm beobachtet, die keiner bekannten

Verbindung zugeordnet werden können. Die relativen Intensitäten für diese Signale liegen zwischen 0.3 und 2.1.

6.2.5.3 Umsetzung von $t\text{Bu}_2\text{PNH}_2$ mit zwei Äquivalenten Me_3GeCl



Es werden 0.53 g (3.3 mmol) $t\text{Bu}_2\text{PNH}_2$ in 15 ml Diethylether vorgelegt und bei -40°C mit 1.9 ml 1.6 molarer ${}^n\text{BuLi}$ -Lösung zur Reaktion gebracht. Nach einer halben Stunde werden mittels einer Spritze 0.4 g (3.3 mmol) Me_3GeCl hinzugefügt. Die Reaktionsmischung erwärmt sich unter Rühren auf Raumtemperatur und wird im Anschluss ^{31}P -NMR-spektroskopisch vermessen.

^{31}P -NMR: $\delta = 66.4$ ppm (s, rel. I = 13.5)

Das Lösungsmittel wird bei 30 mbar bis zur Hälfte entfernt und bei der Reaktion entstandenes Lithiumchlorid mit n -Pentan gefällt. Der Rückstand wird unter Verwendung einer Umkehrfritte abgetrennt und 2-3 Mal mit n -Pentan gewaschen. Das Lösungsmittel wird bei 30 mbar fast vollständig entfernt und der verbleibende leicht gelbliche Rückstand in Diethylether aufgenommen.

Die so erhaltene Lösung wird bei -40°C mit 1.9 ml 1.6 molarer ${}^n\text{BuLi}$ -Lösung versetzt. Nach einer halben Stunde werden mittels einer Spritze 0.4 g (3.3 mmol) Me_3GeCl hinzugefügt. Die Reaktionsmischung erwärmt sich unter Rühren auf Raumtemperatur und wird im Anschluß ^{31}P -NMR-spektroskopisch vermessen.

Auf eine destillative Aufarbeitung wird verzichtet. Stattdessen wird nach Einengen der Reaktionsmischung das entstandene Lithiumchlorid mit n -Pentan gefällt und mit einer Umkehrfritte abgetrennt. Die so erhaltene Lösung wird unter der Annahme einer 90%igen Ausbeute in Reaktionen verwendet.

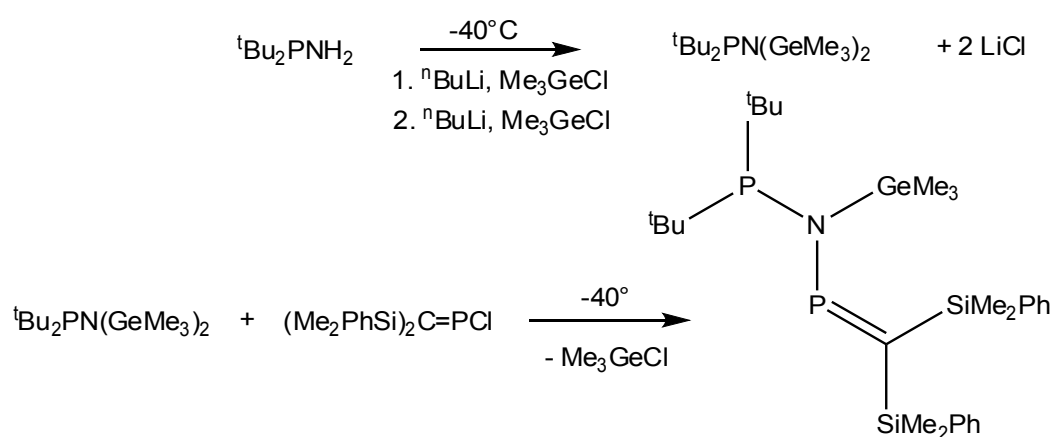
^{31}P -NMR: $\delta = 102.6$ ppm (s, rel. I = 13.5), $\delta = 65.5$ ppm (s, rel. I = 1.9). Außerdem werden etwa 15 Peaks im Bereich zwischen 50 und 0 ppm mit relativen Intensitäten zwischen 0.3 und 4.5 beobachtet.

Darüber hinaus werden etwa 15 Peaks im Bereich zwischen 55 und 0 ppm beobachtet, die keiner bekannten Verbindung zugeordnet werden können. Die relativen Intensitäten dieser Resonanzen

schwanken zwischen 0.5 und 3.3.

In späteren Versuchen wurde die Ausgangsverbindung mit einem 1.25 fachen Überschuss an Metallierungsmittel und Chlorgerman umgesetzt. Die relativen Intensitäten der beiden Hauptpeaks zueinander – entsprechend der ein- und zweifach germylierten Verbindung – änderte sich nicht.

6.2.5.4 Umsetzung von $t\text{Bu}_2\text{PNH}_2$ mit zwei Äquivalenten Me_3GeCl und $(\text{Me}_2\text{PhSi})_2\text{C=PCl}$ (Umsetzung im NMR-Maßstab)



Die nach obiger Vorschrift in situ hergestellte Verbindung wird bei -40°C mit P-Chlor-bis(dimethylphenylsilyl)methylenphosphan umgesetzt. Hierbei wird das Chlorphosphaalken zunächst als Unterschuss-Komponente verwendet und im Sinne einer NMR-Titration langsam aufdosiert. Nach jeder Zugabe beträgt die Reaktionszeit bis zur ersten Messung eine halbe Stunde, eine zweite Messung derselben Probe erfolgt 24 Stunden nach der jeweiligen Zugabe.

^{31}P -NMR (30 min nach 1. Zugabe von $(\text{Me}_2\text{PhSi})_2\text{C=PCl}$): $\delta = 361.6$ ppm (dd, $^2J_{\text{PP}} = 28$ Hz, rel. I = 0.2), $\delta = 350.5$ ppm (s, rel. I = 2.3) ($(\text{Me}_2\text{PhSi})_2\text{C=PCl}$); $\delta = 349.4$ ppm (dd, $^2J_{\text{PP}} = 7$ Hz, rel. I = 0.5); $\delta = 348.3$ ppm (dd, $^2J_{\text{PP}} = 7$ Hz, rel. I = 0.5); $\delta = 333.2$ ppm (dd, $^1J_{\text{PP}} = 179$ Hz, rel. I = 0.3), $\delta = 102$ ppm (s, rel. I = 13.5), $\delta = 79.9$ ppm (dd, $^1J_{\text{PP}} = 179$ Hz, rel. I = 0.6); $\delta = 65.5$ ppm (s, rel. I = 3.2), $\delta = 65.1$ ppm (dd, $^2J_{\text{PP}} = 7$ Hz), $\delta = 64.9$ ppm (dd, $^2J_{\text{PP}} = 7$ Hz, rel. I = 0.9), $\delta = 58.3$ ppm (dd, $^2J_{\text{PP}} = 28$ Hz, rel. I = 0.3).

Außerdem werden etwa 10 Peaks im Bereich zwischen 50 und 0 ppm mit relativen Intensitäten zwischen 0.3 und 4.5 beobachtet.

³¹P-NMR (24 h nach Zugabe 1. Zugabe von $\text{Me}_2\text{PhSi})_2\text{C}=\text{PCl}$): $\delta = 364.9$ ppm (dd, $^2J_{\text{PP}} = 31$ Hz, rel. I = 0.9), $\delta = 361.6$ ppm (dd, $^2J_{\text{PP}} = 28$ Hz, rel. I = 0.4), $\delta = 359.4$ ppm (s, rel. I = 2.6) ($[\text{Me}_2\text{PhSi})_2\text{C}=\text{P}]_2\text{O}$); $\delta = 333.1$ ppm (dd, $^1J_{\text{PP}} = 180$ Hz, rel. I = 0.4), $\delta = 102.6$ ppm (s, rel. I = 13.5), $\delta = 79.9$ ppm (dd, $^1J_{\text{PP}} = 179$ Hz, rel. I = 0.8); $\delta = 65.5$ ppm (s, rel. I = 3.2), $\delta = 58.3$ ppm (dd, $^2J_{\text{PP}} = 31$ Hz, rel. I = 1.5).

Außerdem werden etwa 10 Peaks im Bereich zwischen 50 und 0 ppm mit relativen Intensitäten zwischen 0.3 und 4.5 beobachtet.

³¹P-NMR (30 min nach 2. Zugabe von $\text{Me}_2\text{PhSi})_2\text{C}=\text{PCl}$): $\delta = 361$ ppm (dd, $^2J_{\text{PP}} = 28$ Hz, rel. I = 0.9), $\delta = 359.4$ ppm (s, rel. I = 2.9) ($[\text{Me}_2\text{PhSi})_2\text{C}=\text{P}]_2\text{O}$); $\delta = 350.5$ ppm (s, rel. I = 8.5) ($\text{Me}_2\text{PhSi})_2\text{C}=\text{PCl}$ (s), $\delta = 349.4$ ppm (dd, $^2J_{\text{PP}} = 7$ Hz, rel. I = 1.9); $\delta = 348.2$ ppm (dd, $^2J_{\text{PP}} = 7$ Hz, rel. I = 1.5); $\delta = 333.1$ ppm (dd, $^1J_{\text{PP}} = 180$ Hz, rel. I = 0.4), $\delta = 102.6$ ppm (s, rel. I = 13.5), $\delta = 79.9$ ppm (dd, $^1J_{\text{PP}} = 179$ Hz, rel. I = 0.9), $\delta = 65.5$ ppm (s, rel. I = 4.7), $\delta = 65.2$ ppm (dd, $^2J_{\text{PP}} = 7$ Hz, rel. I = 3.9), $\delta = 64.9$ ppm (dd, $^2J_{\text{PP}} = 7$ Hz, rel. I = 3.2), $\delta = 56.4$ ppm (dd, $^2J_{\text{PP}} = 28$ Hz).

Außerdem werden etwa 10 Peaks im Bereich zwischen 50 und 0 ppm mit relativen Intensitäten zwischen 0.3 und 4.5 beobachtet.

³¹P-NMR (24 h nach Zugabe 2. Zugabe von $\text{Me}_2\text{PhSi})_2\text{C}=\text{PCl}$): $\delta = 365.0$ ppm (dd, dd, $^2J_{\text{PP}} = 30$ Hz, rel. I = 0.5), $\delta = 361.3$ ppm (dd, $^2J_{\text{PP}} = 28$ Hz, rel. I = 1.6), $\delta = 359.2$ ppm (s, rel. I = 2.6) ($[\text{Me}_2\text{PhSi})_2\text{C}=\text{P}]_2\text{O}$); $\delta = 349.3$ ppm (dd, $^2J_{\text{PP}} = 7$ Hz, rel. I = 1.5); $\delta = 348.2$ ppm (dd, $^2J_{\text{PP}} = 7$ Hz, rel. I = 1.2); $\delta = 333.1$ ppm (dd, $^1J_{\text{PP}} = 180$ Hz, rel. I = 0.5), $\delta = 102.6$ ppm (s, rel. I = 13.5), $\delta = 79.9$ ppm (dd, $^1J_{\text{PP}} = 179$ Hz, rel. I = 1.3), $\delta = 65.5$ ppm (s, rel. I = 5.4), $\delta = 65.2$ ppm (dd, $^2J_{\text{PP}} = 7$ Hz, rel. I = 3.3), $\delta = 65.1$ ppm (dd, $^2J_{\text{PP}} = 7$ Hz, rel. I = 2.4), $\delta = 56.3$ ppm (dd, $^2J_{\text{PP}} = 28$ Hz, rel. I = 5.6).

Außerdem werden etwa 10 Peaks im Bereich zwischen 50 und 0 ppm mit relativen Intensitäten zwischen 0.3 und 4.5 beobachtet.

³¹P-NMR (30 min nach Zugabe 3. Zugabe von $\text{Me}_2\text{PhSi})_2\text{C}=\text{PCl}$): $\delta = 377.5$ ppm (dd, $^2J_{\text{PP}} = 54$ Hz, rel. I = 0.2), $\delta = 361.3$ ppm (dd, $^2J_{\text{PP}} = 28$ Hz, rel. I = 1.6), $\delta = 359.4$ ppm (s, rel. I = 1.2) ($[\text{Me}_2\text{PhSi})_2\text{C}=\text{P}]_2\text{O}$); $\delta = 350.7$ ppm ($\text{Me}_2\text{PhSi})_2\text{C}=\text{PCl}$ (s, rel. I = 13.5), $\delta = 349.3$ ppm (dd, $^2J_{\text{PP}} = 7$ Hz, rel. I = 0.3); $\delta = 348.2$ ppm (dd, $^2J_{\text{PP}} = 7$ Hz, rel. I = 0.3); $\delta = 333.1$ ppm (dd, $^1J_{\text{PP}} = 180$ Hz, rel. I = 0.5), $\delta = 102.6$ ppm (s, rel. I = 6.4), $\delta = 79.9$ ppm (dd, $^1J_{\text{PP}} = 179$ Hz, rel. I = 0.8), $\delta = 65.5$ ppm (s, rel. I = 2.5), $\delta = 65.2$ ppm (dd, $^2J_{\text{PP}} = 7$ Hz, rel. I = 0.8), $\delta = 65.1$ ppm (dd, $^2J_{\text{PP}} = 7$ Hz, rel. I = 0.8).

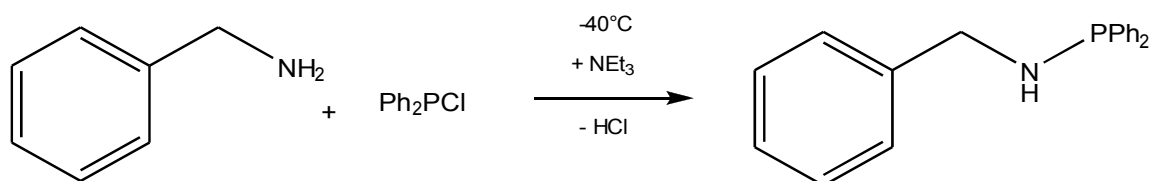
$I = 0.9$), $\delta = 56.3$ ppm (dd, $^2J_{(PP)} = 28$ Hz, rel $I = 6.1$), $\delta = 53.9$ ppm (dd, $^2J_{(PP)} = 54$ Hz, rel. $I = 0.5$).

Außerdem werden etwa 10 Peaks im Bereich zwischen 50 und 0 ppm mit relativen Intensitäten zwischen 0.3 und 4.5 beobachtet.

6.2.6 *P*-Benzyl(diphenylphosphanyl)aminophosphaalkene

6.2.6.1 Darstellung der Ausgangsverbindung

6.2.6.1.1 Darstellung von *N*-(Benzyl)diphenylaminophosphan



5 g (23 mmol) Diphenylchlorphosphan werden zusammen mit 2.3 g (23mmol) Triethylamin in 80 ml *n*-Pentan vorgelegt. Bei -40°C werden 2.5 g (23 mmol) Benzylamin in 20 ml *n*-Pentan zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird über Nacht gerührt und die Reaktionslösung auf Raumtemperatur gebracht. Nach Filtration und Waschen mit *n*-Pentan werden die flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt.^[144]

Ausbeute: 2.6 g (40%)

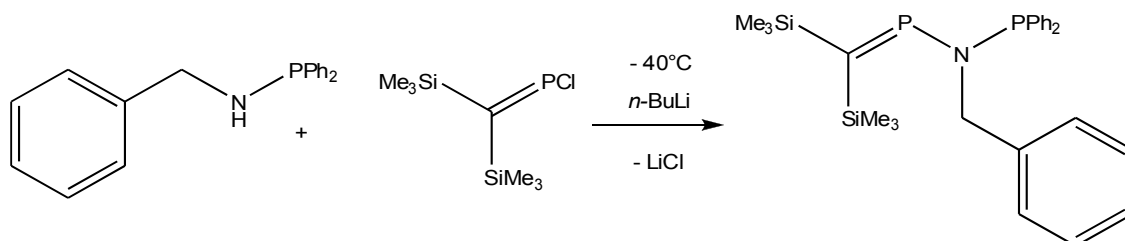
³¹P-NMR: $\delta = 43.2$ ppm (s)

EA: ber.: C: 78.4% H: 6.2% N: 4.8%

gef.: C: 78.7% H: 6.3% N: 4.8%

6.2.6.2 Darstellung der PNP-Verbindungen

6.2.6.2.1 *N*-(Benzyl)diphenylphosphanyl[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphan

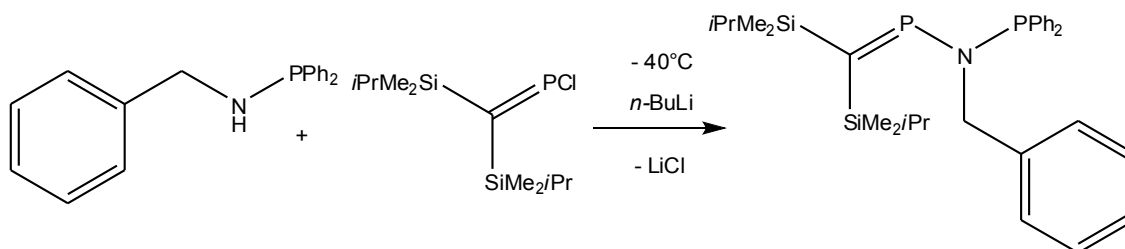


Es werden 0.5 g (1.7 mmol) *N*-(Benzyl)diphenylphosphinamin in 5 ml Tetrahydrofuran vorgelegt. Bei -40°C wird die äquimolare Menge an 1.6 M *n*-Butyllithium (1.1 ml) zugegeben. Es wird ein sofortiger Farbumschlag von farblos nach tiefgelb beobachtet. Nachdem eine halbe Stunde bei -40°C gerührt worden ist, wird die Reaktionslösung mittels einer Spritze in einen temperierbaren Tropftrichter ($T = -30^{\circ}\text{C}$) überführt und langsam zu einer Lösung von 0.4 g (1.7 mmol) *P*-Chlor-bis[(trimethylsilyl)methylen]phosphan in 5 ml Tetrahydrofuran gegeben.

Nach 30 Minuten Reaktionszeit wird die Mischung durch Entfernen des Kältebads auf Raumtemperatur erwärmt. Das bei der Umsetzung entstandene Lithiumchlorid wird durch die Zugabe von 20 ml *n*-Pentan ausgefällt und durch Filtration über eine Umkehrfritte entfernt.

^{31}P -NMR: $\delta = 349.3$ ppm (d, $^2J_{(\text{PP})} = 39.4$ Hz), $\delta = 59.4$ ppm (d, $^2J_{(\text{PP})} = 39.4$ Hz)

6.2.6.2.2 Umsetzung von *N*-(Benzyl)diphenylaminophosphan mit *P*-Chlor-[bis(dimethylisopropylsilyl)methylen]phosphan



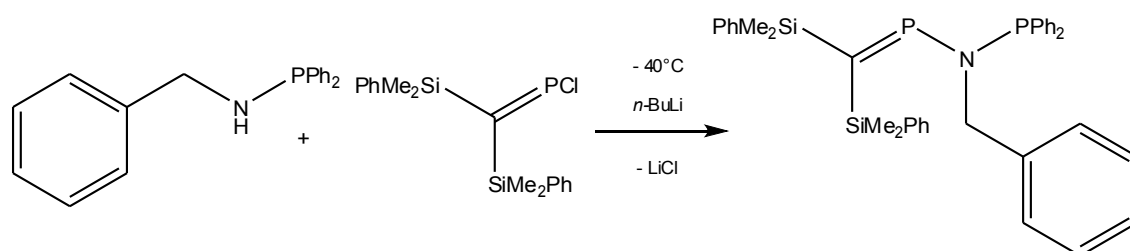
Es werden 0.5 g (1.7 mmol) *N*-(Benzyl)diphenylphosphinamin in 5 ml Tetrahydrofuran vorgelegt. Bei -40°C wird die äquimolare Menge an 1.6 M *n*-Butyllithium (1.1 ml) zugegeben. Es wird ein

sofortiger Farbumschlag von farblos nach tiefgelb beobachtet. Nachdem eine halbe Stunde bei -40°C gerührt worden ist, wird die Reaktionslösung mittels einer Spritze in einen temperierbaren Tropftrichter ($T = -30^{\circ}\text{C}$) überführt und langsam zu einer Lösung von 0.5 g (1.7 mmol) *P*-Chlor-[bis(*isopropyl*dimethylsilyl)methylen]phosphan in 5 ml Tetrahydrofuran gegeben.

Nach 30 Minuten Reaktionszeit wird die Mischung durch Entfernen des Kältebads auf Raumtemperatur erwärmt. Das bei der Umsetzung entstandene Lithiumchlorid wird durch die Zugabe von 20 ml *n*-Pentan ausgefällt und durch Filtration über eine Umkehrfritte entfernt.

^{31}P -NMR: $\delta = 352.2$ ppm (s), $\delta = 350.7$ ppm (d, $^2J_{\text{PP}} = 41.3$ Hz, rel. I = 7.4), $\delta = 346.1$ ppm (br s, rel. I = 7.2), $\delta = 342.1$ ppm (s, rel. I = 12.5), $\delta = 318.1$ ppm (s, rel. I = 0.7), $\delta = 59.6$ ppm (d, $^2J_{\text{PP}} = 41.4$ Hz, rel. I = 2.8), $\delta = 42.8$ ppm (br s, rel. I = 2.6)

6.2.6.2.3 Umsetzung von *N*-(Benzyl)diphenylaminophosphan mit *P*-Chlor-[bis(phenyldimethylsilyl)methylen]phosphan



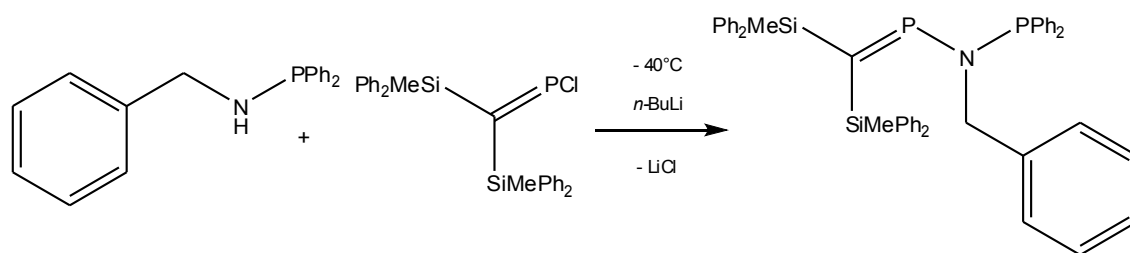
Es werden 0.5 g (1.7 mmol) *N*-(Benzyl)diphenylphosphinamin in 5 ml Tetrahydrofuran vorgelegt. Bei -40°C wird die äquimolare Menge an 1.6 M *n*-Butyllithium (1.1 ml) zugegeben. Es wird ein sofortiger Farbumschlag von farblos nach tiefgelb beobachtet. Nachdem eine halbe Stunde bei -40°C gerührt worden ist, wird die Reaktionslösung mittels einer Spritze in einen temperierbaren Tropftrichter ($T = -30^{\circ}\text{C}$) überführt und langsam zu einer Lösung von 0.6 g (1.7 mmol) *P*-Chlor-[bis(phenyldimethylsilyl)methylen]phosphan in 5 ml Tetrahydrofuran gegeben.

Nach 30 Minuten Reaktionszeit wird die Mischung durch Entfernen des Kältebads auf Raumtemperatur erwärmt. Das bei der Umsetzung entstandene Lithiumchlorid wird durch die Zugabe von 20 ml *n*-Pentan ausgefällt und durch Filtration über eine Umkehrfritte entfernt.

^{31}P -NMR: $\delta = 426.2$ ppm (s, rel. I = 2.3), $\delta = 358.2$ ppm (d, $^2J_{\text{PP}} = 93.5$ Hz, rel. I = 1.1), $\delta = 349.5$ ppm (s, rel. I = 12.1), $\delta = 344.3$ ppm (2 Signale, Linienabstand 139.2 Hz, rel. I = 1.6), $\delta = 342.3$ (2

Signale, Linienabstand 106.1 Hz, rel. I = 3.6), δ = 58.8 ppm (s, rel. I = 1.5)

6.2.6.2.4 Umsetzung von *N*-(Benzyl)diphenylaminophosphan mit *P*-Chlor-[bis(methyldiphenylsilyl)methylen]phosphan



Es werden 0.5 g (1.7 mmol) *N*-(Benzyl)diphenylphosphinamin in 5 ml Tetrahydrofuran vorgelegt. Bei -40°C wird die äquimolare Menge an 1.6 M *n*-Butyllithium (1.1 ml) zugegeben. Es wird ein sofortiger Farbumschlag von farblos nach tiefgelb beobachtet. Nachdem eine halbe Stunde bei -40°C gerührt worden ist, wird die Reaktionslösung mittels einer Spritze in einen temperierbaren Tropftrichter ($T = -30^{\circ}\text{C}$) überführt und langsam zu einer Lösung von 0.6 g (1.7 mmol) *P*-Chlor-[bis(diphenylmethylsilyl)methylen]phosphan in 5 ml Toluol gegeben.

Nach 30 Minuten Reaktionszeit wird die Mischung durch Entfernen des Kältebads auf Raumtemperatur erwärmt. Zur Aufreinigung der Zielverbindung werden die Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt, der verbleibende braune feste Rückstand mit *n*-Pentan suspendiert und die überstehende Lösung mit einer Spritze entfernt. Dann wird der Rückstand in 5 ml Toluol gelöst und von zurückbleibendem Lithiumchlorid durch Einsatz einer Umkehrfritte getrennt.

^{31}P -NMR: δ = 365.8 ppm (s, rel. I = 1.2), δ = 358.9 ppm (s, rel. I = 0.4), δ = 357.5 ppm (d, $^2J_{\text{PP}}$ = 45.7 Hz, rel. I = 0.5), δ = 79.6 ppm (s, rel. I = 1.6), δ = 75.4 ppm (rel. I = 2.3), δ = 59.0 ppm (d, $^2J_{\text{PP}}$ = 45.4 Hz, rel. I = 0.7), 43.3 ppm (s, rel. I = 8.9)

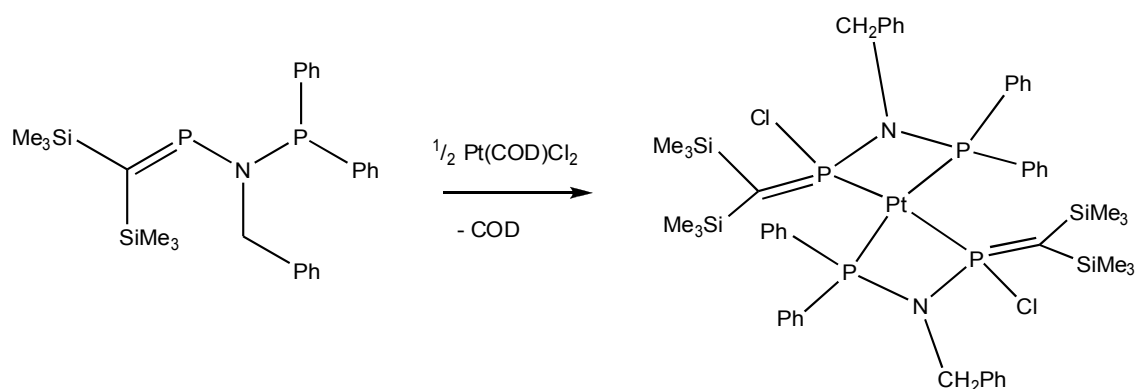
6.2.6.3 Orientierende Versuche zur Komplexierung von *N*-(Benzylamino)diphenylphosphanyl-[bis(trimethylsilyl)methylenphosphan]

6.2.6.3.1 Umsetzung mit SnCl_2

Es werden 0.14 g (0.3 mmol) PNP-Ligand in THF vorgelegt und mit SnCl_2 im stöchiometrischen Verhältnis 1:1 bei zunächst bei Raumtemperatur und dann bei etwa 40°C umgesetzt. Die ^{31}P -NMR-spektroskopische Kontrollmessung weist lediglich das Signal des Eduktes auf.

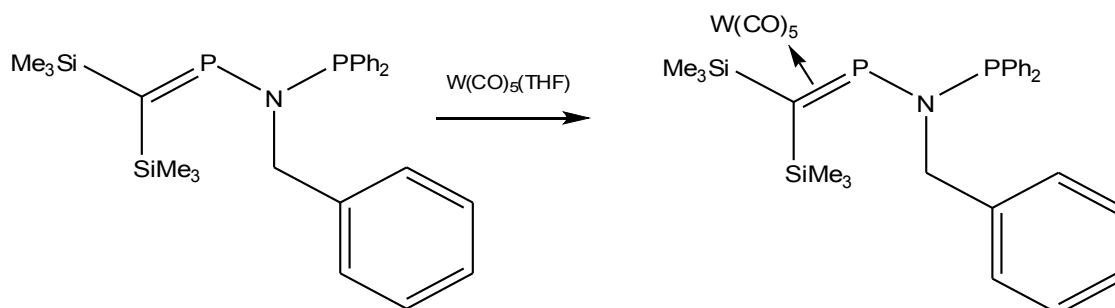
^{31}P -NMR: $\delta = 349.7$ ppm (d, $^2J_{\text{PP}} = 37.2$ Hz, rel. I = 7.4), $\delta = 59.9$ ppm (d, $^2J_{\text{PP}} = 37.2$ Hz, rel. I = 13.5)

6.2.6.3.2 Umsetzung mit $\text{PtCl}_2(\text{COD})$



Es werden 0.125 g (0.33 mmol) $\text{PtCl}_2(\text{COD})$ in 10 ml Dichlormethan gelöst und bei Raumtemperatur mit 0.14 g (0.3 mmol) PNP-Ligand in 2.3 ml Dichlormethan versetzt. Die Reaktionsmischung wird nach einer Stunde ^{31}P -NMR-spektroskopisch untersucht. Nach 2 Tagen Aufbewahrung bei -20°C sind aus der Reaktionslösung Kristalle ausgefallen, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet sind.

^{31}P -NMR: $\delta = 63.5$ ppm (d, $^2J_{\text{PP}} = 40.8$ Hz, $^1J_{\text{PPt}} = 3800$ Hz), $\delta = 17.9$ ppm (d, $^2J_{\text{PP}} = 40.8$ Hz, $^1J_{\text{PPt}} = 3276$ Hz)

6.2.6.3.4 Umsetzung mit $W(CO)_5(THF)$ 

In einer UV-Belichtungsapparatur werden 0.33 g (0.9 mmol) $W(CO)_6$ in 15 ml THF bei Raumtemperatur für 15 s bestrahlt, bis der Feststoff nahezu gelöst ist und die überstehende Lösung eine leicht gelbliche Färbung angenommen hat. Dann werden bei Raumtemperatur 0.4 g (0.9 mmol) des PNP-Liganden in 5 ml THF gelöst und mittels einer Spritze zu der Reaktionslösung gegeben. Die Mischung rührt über Nacht und wird ^{31}P -NMR-spektroskopisch vermessen.

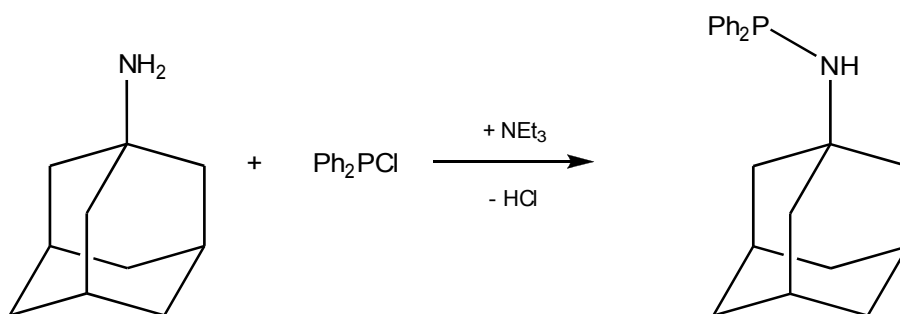
^{31}P -NMR: $\delta = 55.9$ ppm (dd, $^2J_{(PP)} = 62.4$ Hz), $\delta = 53.2$ ppm (dd, $^2J_{(PP)} = 83.4$ Hz), $\delta = 51.9$ ppm (dd, $^2J_{(PP)} = 72.8$ Hz), $\delta = 34.7$ ppm (dd, $^2J_{(PP)} = 61.7$ Hz), $\delta = 32.0$ ppm (dd, $^2J_{(PP)} = 83.5$ Hz), $\delta = 30.5$ ppm (dd, $^2J_{(PP)} = 72.6$ Hz)

Darüber hinaus werden im Bereich zwischen 28.3 ppm und 20.7 ppm etwa 10 Signale stark unterschiedlicher Intensität beobachtet, die keiner Verbindung zugeordnet werden können.

Aufgrund des schlechten Signal-Rausch-Verhältnisses war es nicht möglich, Wolfram-Satelliten zuzuordnen.

6.2.6.4 *N*-(Adamantyl)diphenylphosphanyl[bis(methyldiphenylsilyl)methylenphosphan]

6.2.6.4.1 Darstellung von 1-(Adamantylamino)diphenylphosphan



Es werden 4.3 g (19.8 mmol) Chlordiphenylphosphan und 2 g (19.8 mmol) Triethylamin in 40 ml *n*-Pentan vorgelegt. Bei -40°C werden 3 g (19.8 mmol) 1-Adamantylamin in 40 ml *n*-Pentan suspendiert und in die Vorlage gegeben. Die Reaktionsmischung rührt über Nacht und erwärmt sich dabei auf Raumtemperatur. Ausgefallenes Ammoniumsalz sowie nicht umgesetztes Bromadamantan werden durch Filtration über eine Umkehrfritte abgetrennt und Lösungsmittel ebenso wie überschüssiges Chlordiphenylphosphan und Triethylamin werden im Hochvakuum entfernt. Die Daten der eigenen Umsetzung decken sich weitgehend mit denen hier angeführten von D. LUNGU^[143].

Smp. = 70°C .

EA: gef.: C, 78.33; H, 7.82; N, 4.29;

ber.: C, 78.18; H, 7.81; N, 4.18 %.

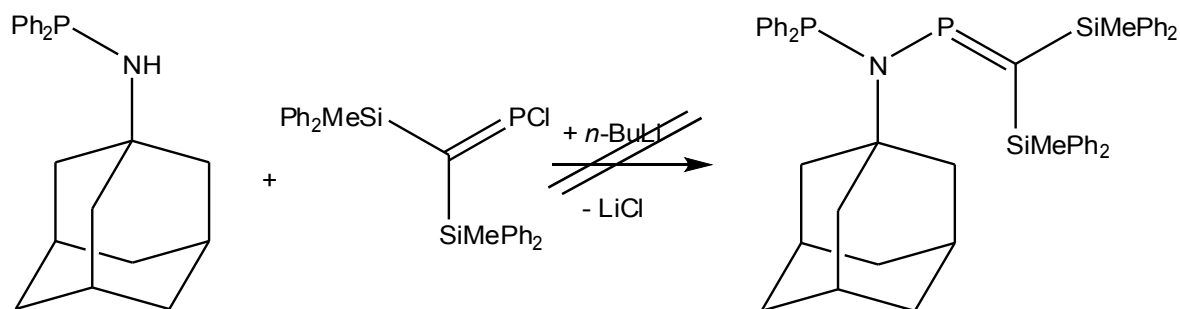
¹H-NMR: δ = 7.10-7.58 (m, 10H, Ph), 1.92 (br s, 3H, Ada), 1.75 (br s, 6H, Ada), 1.45 (br s, 6H, Ada).

¹³C-NMR: δ = 144.5 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 13 Hz, *ipso*-C, Ph), 131.2 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 20.4 Hz, *m*-C, Ph), 128.1 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 6.1 Hz, *o*-C, Ph), 128.3 (s, *p*-C, Ph), 51.0 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 18 Hz, C-P, Ada), 45.8 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 8.9 Hz, 3 CH₂, Ada), 36.2 (s, 3 CH₂, Ada), 30 (s, 3 CH, Ada).

³¹P-NMR: δ = 18.8 (s)

MS: *m/z* (EI, 90 eV) 336 ([M+H]⁺, 28%), 335 (M⁺, 100), 135 ([Ada]⁺, 40) etc

6.2.6.4.2 Versuchte Darstellung von *N*-(Adamantyl)diphenylphosphanyl-[bis(methyldiphenylsilyl)methylenphosphan]



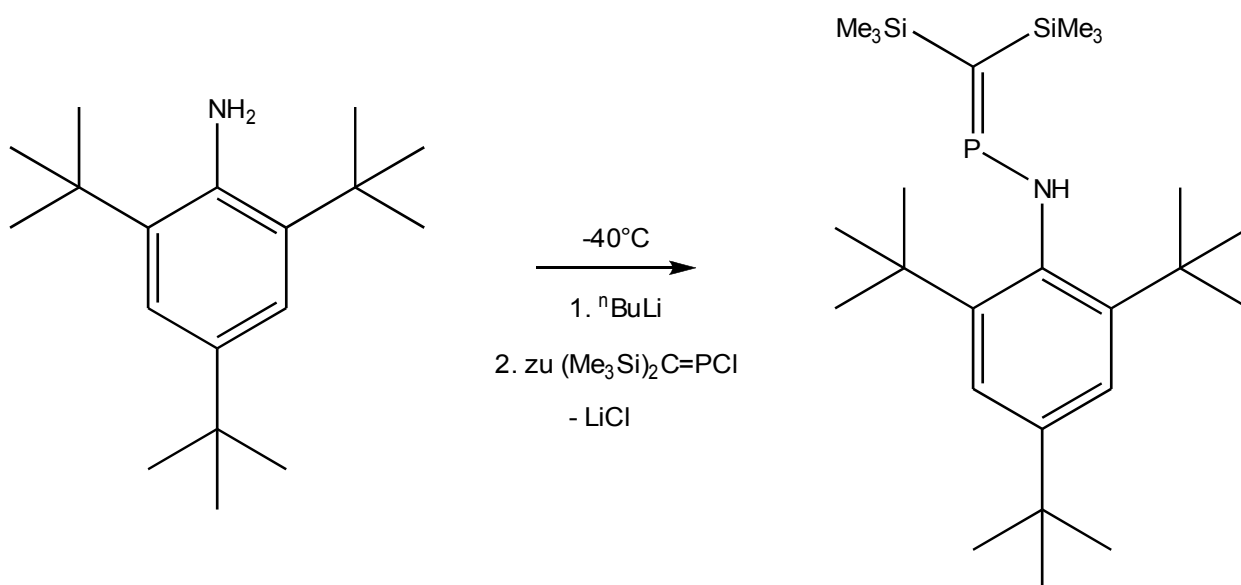
Es werden 4.2 g (12.5 mmol) 1-(Adamantylamino)diphenylphosphan in 20 ml THF gelöst. Bei -40°C werden 5 ml (12.5 mmol) 1.6 M *n*-BuLi-Lösung unter Rühren hinzugefügt. Nach 30 min wird die Reaktionsmischung bei -40°C zu 5.9 g (12.5 mmol) *P*-Chlor-[bis(diphenylmethylsilyl)methylen]phosphan in 15 ml Toluol getropft. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur werden 15 ml *n*-Pentan dazugegeben und ausgefallenes Lithiumchlorid mittels einer Umkehrfritte abgetrennt. Die Lösung wird bis zur Trockne eingeeengt, 3 Mal mit je 10 ml *n*-Pentan gewaschen, der Rückstand in Toluol gelöst und ^{31}P -NMR-spektroskopisch vermessen.

^{31}P -NMR: $\delta = 366.9$ ppm (s, rel. I = 1.6), $\delta = 365.5$ ppm (s, rel. I = 2.4), $\delta = 35.2$ (s, rel. I = 8.1) $\delta = 18.8$ ppm (s, rel. I = 9.1)

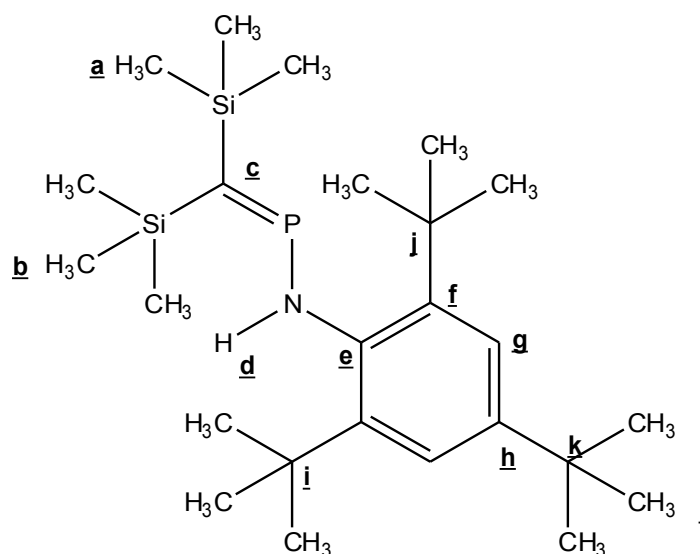
6.2.7 *N*-(2,4,6-Tri-*tert*butylphenyl)amino-dialkylphosphanylphosphaalkene

6.2.7.1 Darstellung der Ausgangsverbindungen

6.2.7.1.1 (2,4,6-Tri-*tert*butylphenylamino)bis(trimethylsilyl)methylenphosphan



Es werden 2 g (7.6 mmol) 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenylamin in 25 ml THF gelöst und auf -40°C gekühlt. Unter Rühren werden 4.8 ml 1.6 M *n*-Butyllithiumlösung hinzugefügt. Nach 30 Minuten wird die immer noch kalte Lösung in einen Tropftrichter mit Kühlmantel (T = -40°C) überführt und bei -40°C zu einer Lösung von 1.7 g (7.6 mmol) *P*-Chlor-bis(trimethylsilyl)methylenphosphan in 25 ml THF gegeben. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird bei 30 mbar ein Drittel des Lösungsmittels entfernt. Nach der Fällung von entstandenem Lithiumchlorid mit 30 ml *n*-Pentan wird über eine Umkehrfritte filtriert. Die flüchtigen Bestandteile werden im Hochvakuum entfernt. Die Zielverbindung wurde als ein gelber Feststoff erhalten^[124,87].



Ausbeute: 3.07 g (90 %)

¹H-NMR: δ = 7.25 ppm (**g**, s br.), 6.13 ppm (**d**, d, $^2J_{\text{PH}}$ = 9.2 Hz),

1.29 ppm (**j**, s, br), 1.06 ppm (**l**, s br.), 0.15 ppm (**b**, s br.)

0.07 ppm (**a**, d, $^4J_{\text{HP}}$ = 2.3 Hz)

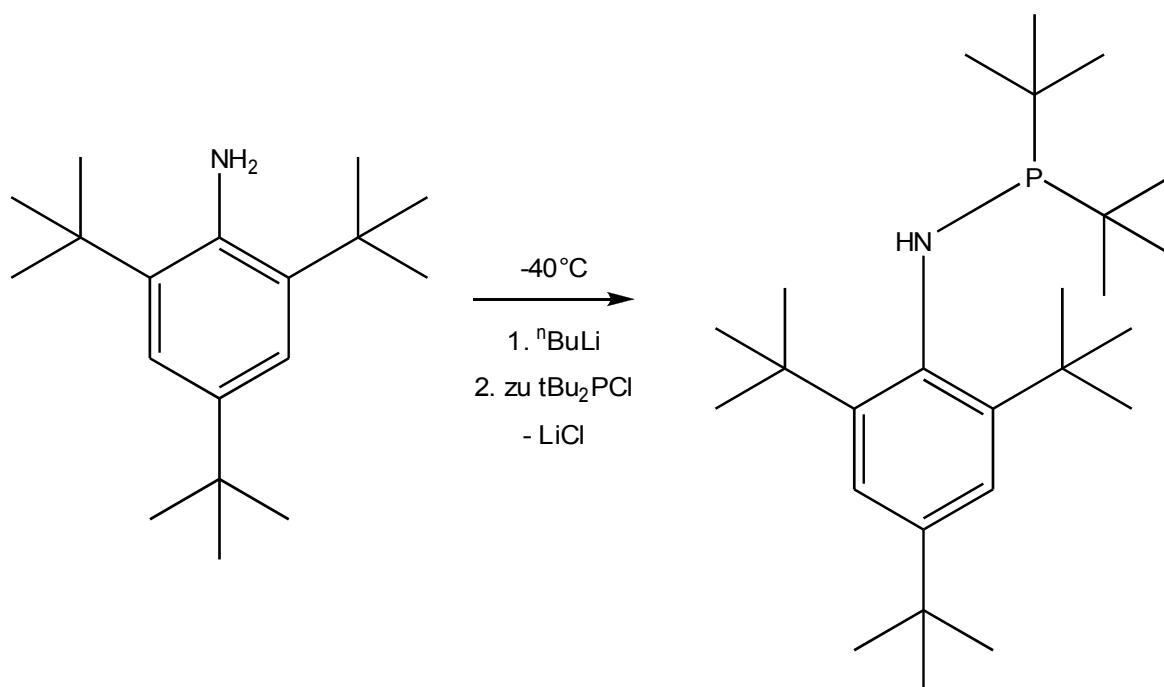
¹³C-NMR: δ = 149.1 (**e**, d, $^2J_{\text{CP}}$ = 2.6 Hz), 148 ppm (**h**, d, $^5J_{\text{CP}}$ = 1.1 Hz)

140.3 ppm (**c**, d, $^1J_{\text{CP}}$ = 108.1 Hz), 137.3 (**f**, d, $3J_{\text{CP}}$ = 13.9 Hz), 123.2 ppm (**g**, s), 36.9 Hz (**i**, s br), 35.1 ppm (**k**, s br)

33.7 ppm (**j**, d $^5J_{\text{CP}}$ = 4.2 Hz), 31 ppm (**l**, s), 4 ppm (**b**, d, $^3J_{\text{CP}}$ = 2.3 Hz), 3.6 ppm (**a**, d, $^3J_{\text{CP}}$ = 15 Hz)

³¹P-NMR: δ = 317 ppm (s)

6.2.7.1.2 Darstellung von *N*-(2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl)bis(*tert*-butyl)phosphan

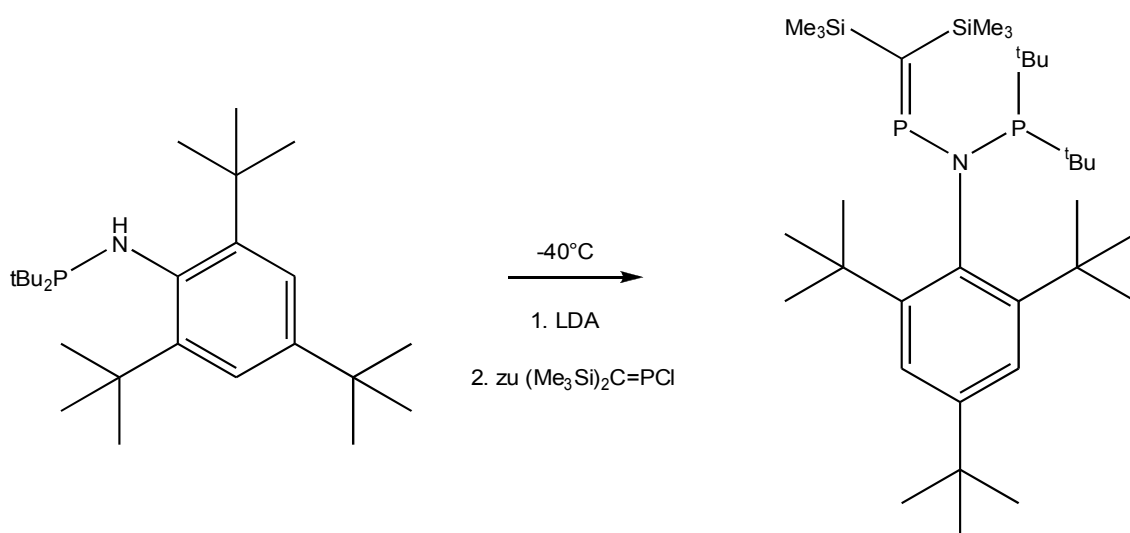


Es werden 0.5 g (1.9 mmol) 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenylamin in 10 ml THF gelöst und auf -40°C gekühlt. Unter Rühren werden 1.2 ml 1.6 M *n*-Butyllithiumlösung hinzugefügt. Nach 30 Minuten wird die immer noch kalte Lösung in einen Tropftrichter mit Kühlmantel ($T = -40^\circ\text{C}$) überführt und bei -40°C zu einer Lösung von 0.3 g (1.9 mmol) Di-*tert*-butylchlorphosphan in 10 ml THF gegeben. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird bei 30 mbar ein Drittel des Lösungsmittels entfernt. Nach der Fällung von entstandenem Lithiumchlorid mit 30 ml *n*-Pentan wird über eine Umkehrfritte filtriert. Die flüchtigen Bestandteile werden im Hochvakuum entfernt.

^{31}P -NMR: $\delta = 155.8$ ppm (s, rel. I = 13.5), $\delta = 147.3$ ppm (s, rel. I = 11.6)

Eine Anreicherung von (2,4,6-Tri-*tert*-butylphenylamino)bis(*tert*-butyl)phosphan gelang durch Umkristallisation gelang nicht.

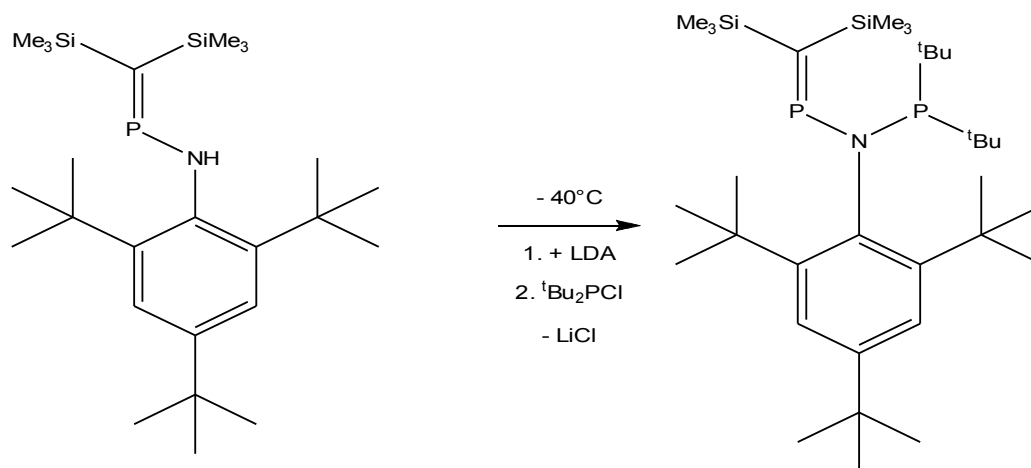
6.2.7.2 Versuchte Umsetzung von *N*-(2,4,6-Tri-*tert*-butylphenylamino)bis(*tert*-butyl)phosphan mit *P*-Chlor-bis(trimethylsilyl)methylenphosphan



Um zu klären, ob die Darstellung von Bis(*tert*-butyl)phosphanylphosphaalkenen zumindest prinzipiell möglich ist, wird ein Ansatz in der Größe der vorherigen Reaktion mit der äquimolaren Menge an LDA bei -40°C umgesetzt und nach einer halben Stunde Reaktionszeit bei der selben Temperatur zu der äquimolaren Menge an *P*-Chlor-bis(trimethylsilyl)methylenphosphan in *n*-Pentan getropft. Die Reaktionsmischung wird ^{31}P -NMR-spektroskopisch vermessen.

^{31}P -NMR: $\delta = 352.3$ ppm (s, rel. I = 4.2), $\delta = 343.4$ ppm (s, rel. I = 9.5), $\delta = 155.7$ ppm (s, rel. I = 13.5), $\delta = 147.3$ ppm (s, rel. I = 12.8), $\delta = 42.0$ ppm (s, rel. I = 5.6)

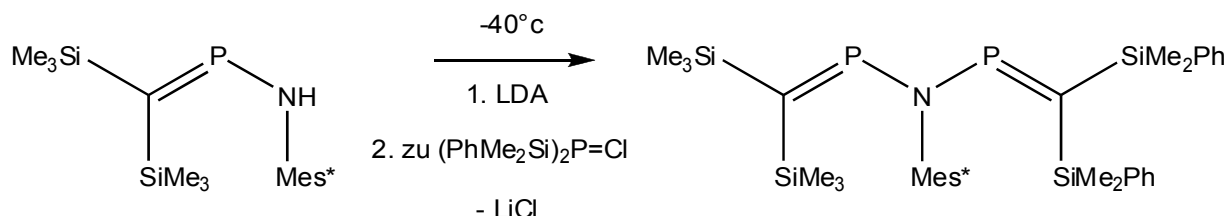
6.2.7.3 Versuchte Umsetzung von *N*-(2,4,6-Tri-*tert*butylphenyl)-bis(trimethylsilyl)methylenphosphan mit LDA und Di-*tert*butylchlorphosphan



Es werden 0.5 g (1.1 mmol) *N*-(2,4,6-Tri-*tert*butylphenyl)-bis(trimethylsilyl)phosphaalken in 15 ml THF gelöst und auf -40°C gekühlt. Es werden 0.18 g (1.65 mmol) Lithiumdiisopropylamid hinzugegeben. Nach 30 min Reaktionszeit wird die immer noch kalte Lösung in einen Tropftrichter mit Kühlmantel überführt ($T = -40^{\circ}\text{C}$) und zu einer Lösung von 0.2 g (1.1 mmol) Di-*tert*butylchlorphosphan in 15 ml *n*-Pentan getropft. Die Reaktionsmischung wird durch Entfernen des Kältebades auf Raumtemperatur gebracht und ^{31}P -NMR-spektroskopisch vermessen.

^{31}P -NMR: $\delta = 318.3$ ppm (s, rel. I = 11.4), $\delta = 163.3$ (d, $^xJ_{(\text{PP})} = 41.4$ Hz, rel. I = 2.6), $\delta = 146.2$ ppm (s, rel. I = 13.5), $\delta = 40.6$ ppm (s, rel. I =), $\delta = 20.4$ ppm (s, rel I = 1.5) $\delta = -6.1$ ppm (d, $^xJ_{(\text{PP})} = 41.3$ Hz, rel. I = 1.5)

6.2.7.3.1 Umsetzung von *N*-(2,4,6-Tri-*tert*butylphenyl)-bis(trimethylsilyl)methylenphosphan und LDA mit *P*-Chlor-bis-(dimethylphenylsilyl)methylenphosphan



Es werden 0.5 g (1.1 mmol) *N*-(2,4,6-Tri-*tert*butylphenyl)-bis(trimethylsilyl)methylenphosphan in 15 ml THF gelöst und auf -40°C gekühlt. Es werden 0.18 g (1.65 mmol) Lithiumdiisopropylamid hinzugegeben. Nach 30 min Reaktionszeit wird die immer noch kalte Lösung in einen Tropftrichter mit Kühlmantel überführt ($T = -40^{\circ}\text{C}$) und zu einer Lösung von 0.38 g (1.1 mmol) *P*-Chlor-bis(dimethylphenylsilyl)methylenphosphan in 15 ml *n*-Pentan getropft. Die Reaktionsmischung wird durch Entfernen des Kältebades auf Raumtemperatur gebracht und ^{31}P -NMR-spektroskopisch vermessen.

^{31}P -NMR: $\delta = 400.1$ ppm (s, rel. I = 1.3), $\delta = 356.3$ ppm (s, rel. I = 1.1), $\delta = 340.4$ (d, $^2J_{(\text{PP})} = 5.6$ Hz), $\delta = 339.1$ ppm (d, $^2J_{(\text{PP})} = 8.6$ Hz, rel. I = 0.8), $\delta = 329.2$ ppm (d, $^2J_{(\text{PP})} = 8.5$ Hz, rel. I = 0.8), $\delta = 321.4$ ppm (d, $^2J_{(\text{PP})} = 6.0$ Hz, rel. I = 1.7), $\delta = 317.8$ ppm (s, rel. I = 13.5)

Der Versuch durch Umkristallisation eine Anreicherung der PNP-verknüpften Spezies zu erreichen wird ^{31}P -NMR-spektroskopisch verfolgt.

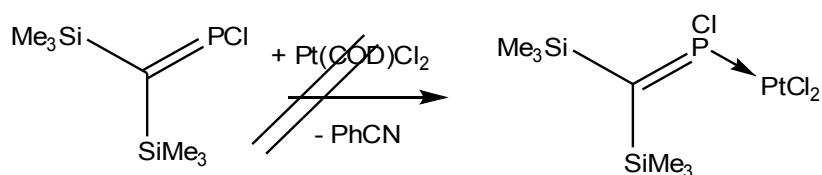
^{31}P -NMR: $\delta = 359.5$ ppm (s, rel. I = 1.3), $\delta = 359.0$ ppm (s, rel. I = 1.1), $\delta = 357.9$ ppm (s, rel. I = 1.1), $\delta = 350.1$ ppm (s, rel. I = 1.1), $\delta = 340.3$ (d, $^2J_{(\text{PP})} = 6.5$ Hz), $\delta = 339.9$ ppm (d, $^2J_{(\text{PP})} = 7.2$ Hz, rel. I = 0.8), $\delta = 329.2$ ppm (d, $^2J_{(\text{PP})} = 9.0$ Hz, rel. I = 0.8), $\delta = 321.4$ ppm (d, $^2J_{(\text{PP})} = 6.5$ Hz, rel. I = 1.7), $\delta = 318.0$ ppm (s, rel. I = 13.5)

Die Qualität des ^{31}P -NMR-Spektrums war hinsichtlich des Signal-Rausch-Verhältnisses sehr schlecht. Auch in der digitalen Nachbearbeitung konnte keine Verbesserung erzielt werden. Trotz der Phasenkorrektur blieben die Signale unsymmetrisch und erschienen stark verbreitert. Daher sind bei den Angaben der Kopplungskonstanten Abweichungen von $\pm 2\text{-}3$ Hz möglich.

6.2.8 Diverse experimentelle Umsetzungen

6.2.8.1 Orientierende Versuche zur Koordination von P-Chlor-bis(trimethylsilyl)methylenphosphan

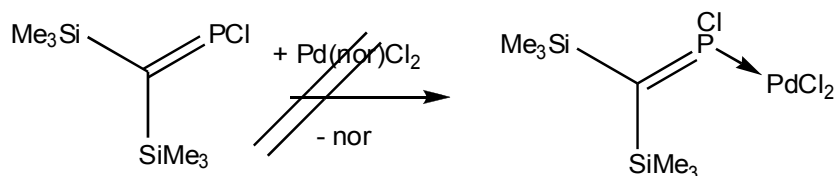
6.2.8.2 Umsetzung mit $\text{PtCl}_2(\text{COD})$



Es werden 250 mg (0,68 mmol) $\text{PtCl}_2(\text{COD})$ in 10 ml Dichlormethan gelöst und bei Raumtemperatur 0,15 g (0,68 mmol) *P*-Chlor-bis[(trimethylsilyl)methylen]phosphan in 10 ml *n*-Pentan getropft. Nachdem die eine Stunde und 24 Stunden später durchgeführte ^{31}P -NMR-spektroskopische Kontrollmessung keine Umsetzung anzeigte, wurde gelinde erwärmt und nach 4 Stunden erneut ein ^{31}P -NMR-Spektrum aufgenommen. Es wurde lediglich das Signal des Edukts beobachtet.

^{31}P -NMR: $\delta = 342.4$ ppm (s, rel. I = 13.5, $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}=\text{PCl}$)

6.2.8.3 Umsetzung mit $\text{Pd}(\text{nor})\text{Cl}_2$

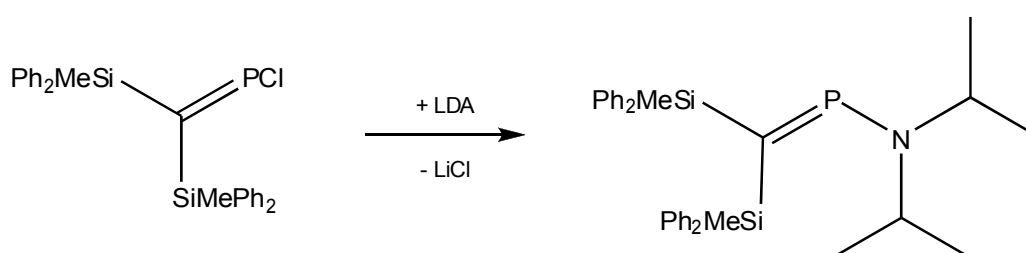


Es werden 250 mg (0,85 mmol) Norbornadien-Palladium(II)-dichlorid in 10 ml Dichlormethan gelöst und bei Raumtemperatur 0,19 g (0,85 mmol) *P*-Chlor-bis[(trimethylsilyl)methylen]phosphan in 10 ml *n*-Pentan getropft. Nach einer Stunde wurde ein ^{31}P -NMR-Spektrum aufgenommen.

³¹P-NMR: $\delta = 342.4$ ppm (s, rel. I = 13.5, $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}=\text{PCl}$)

Zusätzlich werden etwas 10 Signale im Bereich von 85 bis 72 ppm beobachtet, die keiner bekannten Verbindung zu geordnet werden können. Die relativen Intensitäten für diese Signale liegen zwischen 0 und 0.5.

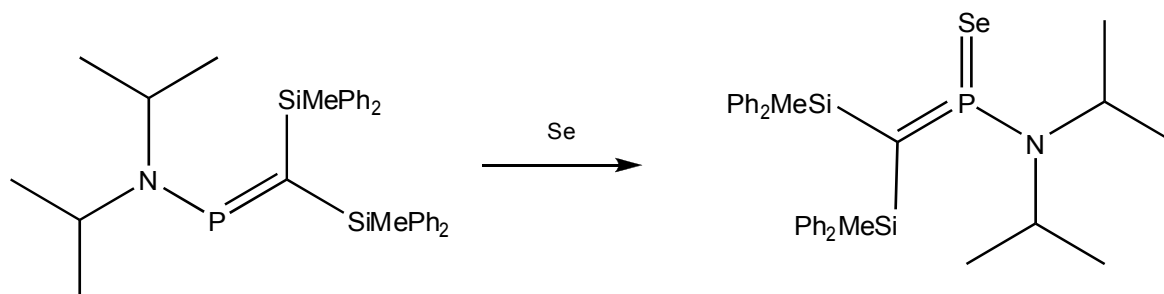
6.2.8.4 Umsetzung von *P*-Chlor-[bis(diphenylmethylsilyl)methylen]phosphan mit Lithiumdiisopropylamid



Es werden 0.56 g (1.2 mmol) *P*-Chlor-[bis(diphenylmethylsilyl)methylen]phosphan in 10 ml Toluol vorgelegt. Bei -40°C wird die äquimolare Menge an in situ präpariertem Lithiumdiisopropylamid zugetropft. Die Reaktionslösung wird über Nacht gerührt und erwärmt sich dabei auf Raumtemperatur. Das bei der Reaktion entstandene Lithiumchlorid wird durch die Zugabe von 10 ml *n*-Pentan vollständig gefällt und über eine Umkehrfritte abgetrennt. Die Lösungsmittel werden im Hochvakuum entfernt.

³¹P-NMR: $\delta = 372.1$ (s, rel. I = 1.65), $\delta = 326.4$ ppm (s, rel. I = 13.5)

Es werden zusätzlich noch 5 Signale im Bereich von 50 bis 0 ppm beobachtet, die keiner bekannten Verbindung zugeordnet werden können.

6.2.8.5 Umsetzung von 1-[Bis(methyldiphenylsilyl)methylen]-N,N-diisopropylphosphinamin mit elementarem Selen

Zu einer Lösung von 1.2 g (2.1 mmol) 1-[Bis(methyldiphenylsilyl)methylen]-N,N-diisopropylphosphinamin (Rohprodukt aus Versuch 6.2.8.4) in 10 ml Toluol werden bei Raumtemperatur 0.16 g (2.1 mmol) elementares Selen gegeben. Die Reaktionsmischung wird über Nacht gerührt und überschüssiges Selen über eine Umkehrfritte abgetrennt. Die Lösungsmittel werden im Hochvakuum entfernt.

³¹P-NMR: $\delta = 326.5$ ppm (s, rel. I = 13.5), $\delta = 79.5$ ppm (s, $^xJ_{\text{PSe}} = 620.9$ Hz), rel. I = 2.4)

7 Literaturverzeichnis

- [1] R. Guerrero Gimeno, *Dissertation*, Braunschweig, Technische Universität, **2007**.
- [2] R. S. Mulliken, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 72, 4493.
- [3] K. S. Pitzer, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, 70, 2140.
- [4] T. E. Gier, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 1769-1770.
- [5] A. B. Burg, W. Mahler, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 2388.
- [6] G. Märkl, *Angew. Chem.* **1966**, 78, 907.
- [7] K. Dimroth, P. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1964**, 76, 433.
- [8] K. Dimroth, P. Hoffmann, *Chem. Ber.* **1966**, 99, 1325.
- [9] G. Becker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, 423, 242.
- [10] E. Niecke, W. Flick, *Angew. Chem.* **1973**, 85, 586.
- [11] M. Yoshifuji, I. Shima, N. Inamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 4587.
- [12] J. Escudie, C. Couret, H. Ranaivonjatovo, J.-G. Wolf, *Tetrahedron Lett.* **1983**, 24, 3625.
- [13] A. H. Cowley, J. G. Lasch, N.C. Norman, M. Pakulski, B.R. Whittlesey, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 881.
- [14] C. N. Smit, F. M. Lock, F. Bickelhaupt, *Tetrahedron Lett.* **1984**, 25, 3011.
- [15] J. Escudie, C. Couret, J. Satge, M. Adrianarison, J. D. Andriamizaka, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 3378.
- [16] J. Escudie, C. Couret, J. Satge, M. Adrianarison, J. D. Andriamizaka, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 8280.
- [17] L. N. Markovskii, V. D. Romanenko, T. I. Pidvarko, *Zh. Obshch. Khim.* **1982**, 52, 1925.
- [18] A. N. Chernega, A. V. Ruban, V. D. Romanenko, L. N. Markovskii, A. A. Korkin, M. Y. Antipin, Y. T. Struchkov, *Heteroatom Chem.* **1991**, 2, 229.
- [19] L. Weber, O. Kaminski, H. G. Stammer, B. Neumann, V. D. Romanenko, *Z. Naturforsch.* **1993**, 48b, 1784.
- [20] K. B. Dillon, F. Mathey, J. F. Nixon, *Phosphorus: The Carbon Copy*, **1998**, Wiley, West

Sussex.

- [21] R. Appel, F. Knoll, I. Ruppert, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 771.
- [22] D. P. Gates, *Top Curr. Chem.* **2005**, 250, 107-126.
- [23] R. Appel, C. Casser, M. Immenkeppel, F. Knoch, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 905.
- [24] C. A. McAuliffe, M. Levason, *Phosphine, Arsine and Stibine Complexes of the Transition Elements*, Elsevier, New York, **1979**.
- [25] M. J. Hopkinson, H. W. Kroto, J. F. Nixon, N. P. C. Simmons, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 513.
- [26] H. E. Eshtiagh-Hosseini, H. W. Kroto, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 653.
- [27] T. C. Klebach, F. Bickelhaupt, R. Lourens, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 4886.
- [28] Th. A. van der Knaap, T. C. Klebah, F. Visser, R. Lourens, F. Bickelhaupt, *Am. Chem. Soc. Symp. Ser. (Phosphorus Chemistry)*, Washington D.C., **1981**, 171, 401.
- [30] R. Appel, P. Föllig, B. Josten, M. Siray, V. Winkhaus, F. Knoch, *Angew. Chem.*, **1984**, 96, 620; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 23, 619.
- [31] M. Yoshifuji, K. Toyota, N. Inamoto, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 689.
- [32] H. H. Karsch, F. H. Köhler, H.-U. Reisacher, *Tetrahedron Lett.* **1984**, 25, 3687;
- [33] G. Becker, O. Mundt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, 462, 130.
- [34] K. Issleib, H. Schmidt, E. Leißring, *Z. Chem.* **1986**, 26, 406.
- [35] V. D. Romanenko, A. W. Ruban, M. I. Powolowski, L. K. Pojatschenko, L. N. Markovskii, *Z. Obshch. Khim.* **1986**, 56, 1186.
- [36] K. Issleib, R. Vollmer, H. Oehme, H. Meyer, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 19, 441.
- [37] K. Issleib, R. Vollmer, *Tetrahedron Lett.* **1980**, 21, 3483.
- [38] L. Weber, O. Kaminski, *Synthesis* **1985**, 158.
- [39] R. Appel, M. Immenkeppel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, 553, 7.
- [40] A. J. Arduengo, J. C. Calabrese, A. H. Cowley, H. V. Rasika Dias, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, B. Riegel, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 2151.

- [41] A. J. Arduengo, H. V. Rasika Dias, J. C. Calabrese, *Chem. Lett.* **1997**, 143.
- [42] A. Jouaiti, M. Geoffroy, G. Bernardinelli, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33(35), 5071.
- [43] G. Becker, G. Gresser, W. Uhl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, 463, 144.
- [44] R. Appel, B. Laubach, M. Siray, *Tetrahedron Lett.* **1984**, 25, 4447.
- [45] K. Issleib, H. Schmidt, H. Meyer, *J. Organomet. Chem.* **1978**, 160, 47.
- [46] K. Issleib, H. Schmidt, H. Meyer, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 192, 33.
- [47] R. Appel, A. Westerhaus, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 578.
- [48] A. H. Cowley, R. A. Kemp, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **1981**, 11,
- [49] D. Bugnariu, *Dissertation*, Braunschweig, Technische Universität, **2007**.
- [50] A. Riecke, *Diplomarbeit*, Braunschweig, Technische Universität, **2006**.
- [51] D. Gudat, E. Niece, W. Sachs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, 545, 7.
- [52] V. D. Romanenko, L. S. Kachkovskaya, M. I. Povolotskii, A. N. Chernega, M. Yu. Antipin, Yu. T. Struchkov, L. N. Markovskii, *Zh. Obshch. Khim.* **1988**, 55, 958.
- [53] R. Appel, U. Kündgen, *Angew. Chem.* **1982**, 21, 227.
- [54] R. Appel, U. Kündgen, F. Knoch, *Chem. Ber.* **1985**, 118, 1352.
- [55] V. D. Romanenko, L. K. Polyachenko, L. N. Markovskii, *Phosphorus Sulfur* **1984**, 19, 189.
- [56] V. D. Romanenko, L. K. Polyachenko, L. N. Markovskii, *Phosphorus Sulfur* **1985**, 22, 365.
- [57] M. Haase, U. Klingebiel, L. Skoda, *Chem. Ber.* **1984**, 39, 1500.
- [58] V. D. Romanenko, L. K. Polyachenko, L. W. Markovskii, *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.)*, **1984**, 54, 860.
- [59] A. A. Prischchenko, A. V. Gromov, N. Luzikov Yu, A. A. Borisenko, E. I. Lazhko, K. Klaus, I. F. Lutsenko., *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **1984**, 54, 1354.
- [60] R. H. Neilson, R. J. Thoma, I. Vickovic, W. Watson, *Organometallics* **1984**, 3, 1132-1133.

- [61] E. Niecke, W. W. Schoeller, D.-A. Wildbrecht, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 119.
- [62] A. N. Chernega, A. V. Ruban, V. D. Romanenko, L. N. Markovskii, A. A. Korkin, M. Y. Antipin, Y. T. Struchkov, *Heteroatom Chem.* **1991**, 2, 229.
- [63] R. J. Thoma, C. A. Prieto, R. H. Neilson, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 784-788.
- [64] R. H. Neilson, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 1679.
- [65] V. P. Kukhar, I. V. Shevschenko, O. I. Kolodyazhnyi, *Zh. Obshch. Khim.* **1985**, 55, 264.
- [66] R. Neilson, B. A. Boyd, D. A. Dubois, R. Hani, G. M. Scheide, J. T. Shore, U. G. Wettermark, *Phosphorus and Sulfur* **1987**, 30, 463.
- [67] I. F. Lutsenko, A. A. Prishchenko, A. A. Borisenko, Z. S. Novikova, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1981**, 256, 1401.
- [68] A. A. Prishchenko, A. V. Gromov, N. Luzikov Yu., A. A. Borisenko, E. I. Lozhko, K. Klaus, I. F. Lutsenko, *Zh. Obshch. Khim.*, **1984**, 54, 1520.
- [69] R. Ruf, *Dissertation*, Stuttgart, **2000**.
- [70] R. Neilson, *Phosphorus and Sulfur* **1983**, 18, 43.
- [71] R. R. Ford, B. Li, R. H. Neilson, R. J. Thoma, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 1993-1997.
- [72] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 5. überarbeitete Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1995**, S. 71 – 100
- [73] H. Friebolin, *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie*, 2 Aufl., VCH, Weinheim, Bassel, Cambridge, New York, **1992**
- [74] H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, 3. überarbeitete u. Erweiterte Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1992**
- [75] S. Berger, S. Braun, H.-O. Kalinowski, *NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen, Bd. 1: Grundlagen, ^{17}O -, ^{33}S -, ^{129}Xe -NMR-Spektroskopie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1992**, S. 1-33
- [76] R. K. Harris, B. E. Mann, *NMR and the Periodic Table*, Academic Press, London, New York, **1978**

- [77] J. Mason, *Multinuclear NMR*, Plenum Press, New York, **1987**, S. 3-131
- [78] A. Saika, C.P. Slichter, *J. Chem. Phys.* **1954**, 22, 26-28
- [79] W. E. Lamb, *Phys. Rev.* **1941**, 60, 817-819
- [80] T. D. Gierke, W. H. Flygare, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 7277-7283
- [81] M. Karplus, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1963**, 38, 2803-2807
- [82] N. F. Ramsey, E. M. Purcell, *Phys. Rev.* **1952**, 85, 143-144
- [83] G. Hägele, M. Engelhardt, W. Boenigk, *Simulation und automatisierte Analyse von Kernresonanzspektren*, VCH, Weinheim, Bassel, Cambridge, New York, 1987
- [84] O. Scherer, G. Schieder, *Angew. Chem. Intern. Edition* **1968**, 7, 75-76
- [85] O. Scherer, G. Schieder, *Chem. Ber.* **1968**, 101, 4184-4198
- [86] D. Sewing, W.-W. du Mont, S. Pohl, W. Saak, D. Lenoir, *Z. Anorg. Allge. Chem.* **1998**, 624, 1363
- [87] R. Bîrzoî, *Dissertation*, Braunschweig, Technische Universität, **2010**
- [88] F. A. Cotton, B. Hong, *Progr. Inorg. Chem.* **1992**, 40, 179
- [89] M. Regitz, O. J. Scherer, Eds., *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry*, Thieme, Stuttgart **1990**
- [90] T. Gust, *Dissertation*, Technische Universität, Braunschweig, **2003**
- [91] R. M. Birzoi, D. Bugnariu, C. Goers, R. G. Guerrero, T. Gust, A. Riecke, Z. Benkő, L. Könczöl, L. Nyulászi, C. Wismach, P. G. Jones, R. Schmutzler, R. Bartsch, W.-W. du Mont, *Z. Naturforsch.* **2009**, 64(1)
- [92] A. Dimitrov, B. Ziemer, W.-D. Hunnius, M. Meisel, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 2588-2590, *Angew. Chem. Int. Ed.* **200**, 47, 6814-6816
- [93] B. Hoge, B. Kurscheid, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 6920-6922; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 6814-6816
- [94] V. L. Foss, Y. A. Veits, V. A. Solodenko, I. F. Lutsenko, *Zh Obshh Khimii* **1976**, 46, 46-47
- [95] M. Ziegler, R. Balles, B. Nuber, G. Becker, H. Schmidt, B. Kanellakopulos, B. Powietzka, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 929-930; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 9, 900-901

- [96] T. Gust, W.-W. du Mont, R. Schmutzler, C. G. Hrib, C. Wismach, P. G. Jones *Phosphorus, Sulfur, Silicon Rel. Elem.* **2009**, *184*, 1599-1611
- [97] W.-W. du Mont, T. Gust, J. Mahnke, R. M. Birzoi, L. Barra, D. Bugnariu, F. Ruthe, C. Wismach, P. G. Jones, K. Karaghiosoff, L. Nyulaszi, Z. Benko, *Angew. Chem* **2007**, *119*, 8836-8839, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007** *46*, 8682-8686
- [98] A. A. Rozhenko, W. W. Schoeller, Doktorandenkolloquium über Phosphorchemie, Bonn, **2005**.
- [99] R. Birzoi, D. Bugnariu, R. Guerrero Gimeno, D. Lungu, V. Zota, C. Daniliuc, P.G. Jones, Z. Benko, L. Nyulaszi, R. Bartsch, W.-W. du Mont, E. Niecke, *Chem. Eur. J.* **2009**
- [100] J. C. T. R. Burckett- St. Laurent, P. B. Hitchcock, H. W. Kroto, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 1241
- [101] M. Cypryk, Y. Apeloig, *Organometallics* **2002**, *21*, 2165-2175
- [102] A. Riecke, unveröffentlichte Ergebnisse
- [103] S. Kollmann, *Dissertation*, Braunschweig, Technische Universität, **2010**
- [104] R. Appel, U. Kündgen, *Angew. Chem.* *94*, **1982**, *3*, 227
- [105] P. W. Lednor, W. Beck, H. G. Fick, H. Zippel, *Chem. Ber.*, **1978**, *111*, 615
- [106] M. Regitz, S. Krill, *Phosphorus, Sulfur and Silicon* **1996**, *115*, 99-103
- [107] M. D. Francis, C. Jones, P. C. Junk, J. L. Roberts, *Phosphorus, Sulfur and Silicon* **1997**, *130*, 23-34
- [108] M. D. Francis, D. E. Hibbs, P. B. Hitchcock, M. B. Hursthouse, C. Jones, T. Mackewitz, J. F. Nixon, L. Nyulaszi, M. Regitz, N. Sakarya, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *580*, 156-160
- [109] F. Ozawa, S. Kawagishi, S. Yamamoto, M. Hiroka, S. Ikeda, R. Tanaka, S. Ito, , M. Joshifuji, *Chemistry Letters* **2001**, 972 – 973
- [110] C. S. Browning, D. H. Farrar, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1995**, 521
- [111] G. Calabrò, D. Drommi, C. Graiff, F. Faraone, A. Tiripicchio, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**, 1447
- [112] J. F. Nixon, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1327

- [113] P. Le Floch, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, 250, 625
- [114] V. Thelen, D. Schmidt, M. Nieger, E. Niecke, W.-W. Schoeller, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 354; *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, **1996**, 35, 313
- [115] A. Nakamura, S. Kawasaki, K. Toyota, M. Yoshifuji, *J. Organomet. Chem.*, **2007**, 692, 70
- [116] T. Minami; H. Okamoto, S. Ikeda, R. Tanaka, F. Ozawa, M. Yoshifuji, *Angew. Chem.* 2001, 113, 4633 – 4635, *Angew. Int. Ed.* **2001**, 40, 4051 – 4053
- [117] F. Ozawa, T. Ishiyama, S. Yamamoto, S. Kawagishi, H. Murakami, M. Yoshifuji, *Organomet.*, **2004**, 23, 1325
- [118] D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, D. R. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*, Pergamon Press, Oxford, New York, Beijing, Frankfurt, Sao Paolo, Sydney, Tokyo, Toronto, **1988**.
- [119] I. V. Shevchenko, R. N. Mikolenko, E. Lork, G.-V. Röschenthaler, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 9, 2377.
- [120] A. Jouaiti, M. Geoffroy, G. Bernardinelli, *Chem. Commun.*, **1996**, 437
- [121] J. Mahnke, A. Zanin, F. Ruthe, W.-W. du Mont, P. G. Jones, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 1447
- [122] J. Mahnke, *Dissertation*, Braunschweig, Technische Universität, **2003**
- [123] A. S. Gajare, K. Toyota, M. Yoshifuji, F. Ozawa, *Chem. Commun.* **2004**, 1994 – 1995;
- [124] V. Zota, *Dissertation*, Universität Bonn, **1999**
- [125] C. Volkholz, *Dissertation*, Universität Bonn, **2005**
- [126] K. J. Packer, *J. Chem. Soc.* **1963**, 960-966
- [127] V. D. Romanenko, , L. S. Kachkoskaya, M. I. Povotolskii, A. N. Chernega, M. Yu. Antipin, Yu. T. Struchkov, L. N. Markovskii, *Zh. Obshch. Khimii* **1986**, 58, 958- 969
- [128] V. D. Romanenko, , L. S. Kachkoskaya, M. I. Povotolskii, A. N. Chernega, M. Yu. Antipin, Yu. T. Struchkov, L. N. Markovskii, *Zh. Obshch. Khimii* **1988**, 55, 958
- [129] H. W. Kroto, S. I. Klein, M. F. Meidine, J. F. Nixon, R. K. Harris, K. J. Packer, P. Reams, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 280, 281

- [130] A. S. Gajare, K. Toyota, M. Yoshifuji, F. Ozawa, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 6504 – 6506
- [131] H. Liang, K. Nishide, S. Ito, M. Yoshifuji, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 8297.
- [132] E. Niecke, R. Detsch, M. Nieger, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 797 – 799; R. Detsch, E. Niecke, M. Nieger, F. Reichelt, *Chem. Ber.* **1992** *125*, 321 – 330
- [133] Z. Fei, P. J. Dyson, *Coordination Chemistry Reviews* **2005**, *249*, 2056 – 2074
- [134] R. J. Cross, T. H. Green, R. Keat, *J. C. S. Dalton* **1976**, 1424 – 1428
- [135] R. Appel, U. Kündgen, F. Koch, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 1325 – 1370
- [136] H. H. Karsch, A. Appelt, H.-U. Reisacher, G. Müller, *Phosphorus and Sulfur* **1987**, *30*, 417.
- [137] F. Ozawa, H. Okamoto, S. Kawagishi, S. Yamamoto, T. Minami, M. Joshifuji, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10968 -10969,
- [138] H. Kawanami, K. Toyota. M. Joshifuji, *J. Orgomet. Chem.* **1997**, *535*, 1 -5; S. Ikeda, F. Ohata, M. Miyoshi, R. Tanaka, T. Minami, F. Ozawa, M. Joshifuji, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4686 – 4687, *Angew. Int.Ed.* **2000**, *39*, 4512 – 4513
- [139] O. Daugulis, M. Brookhart, P. S. White, *Organometallics* **2002**, *21*, 5935 – 5943
- [140] A. Ionkin, W. Marshall, *Chem. Commun.* **2003**, 710 – 711
- [141] C. Goers, *Diplomarbeit*, Technische Universität Braunschweig, **2006**
- [142] R. Appel, J. Peters, A. Westerhaus, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 4957
- [143] D. Lungu, *Dissertation*, Braunschweig, Technische Universität, 2010
- [144] C. Wölper, *mündliche Mitteilung*
- [145] A. Carter, S. A. Cohen, N. A. Cooley, A. Murphy, J. Scutt, D. F. Wass, *Chem. Comm.* **2002**, 858-859
- [146] Z. Fei, R. Scopelliti, P. J. Dyson, *Dalton Trans.* **2003**, 2772
- [147] G. Ewart, A. P. Lane, J. McKechnie, D. S. Payne, *J. Chem. Soc. A* **1964**, 1543
- [148] A. P. Lane, D. A. Morton-Blake, D. S. Payne, *J. Chem. Soc. A* **1967**, 1942
- [149] A. Riecke, *mündliche Mitteilung*
- [150] M. Yoshifuji, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 3343.
- [151] F. Mathey, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1578.

- [153] F. Mathey, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 646, 15.
- [154] M. Yoshifuji, *Phosphorus Sulfur* **2002**, 177, 1827.
- [155] P. Le Floch, F. Mathey, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 179-180, 771.
- [156] Schoeller, in: M. Regitz, O. J. Scherer (Eds.), *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry*, Wiley, Chichester, UK, **1988**, p. 1.
- [157] W. W. Schoeller, *Chem. Commun.* **1985**, 334.
- [158] J. Waluk, H.-P. Klein, A. J. Ashe III, J. Michl, *Organometallics*. **1989**, 8, 2804.
- [159] M. W. Schmidt, P. N. Truong, M. S. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 5217.
- [160] P. von R. Schleyer, D. Kost, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 2105
- [161] D. J. Brauer, C. Liek, O. Stelzer, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 626, 106
- [162] S. Ito, H. Liang, M. Yoshifuji, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 2531
- [163] K. Toyota, K. Masaki, T. Abe, M. Yoshifuji, *Chem. Lett.* 1995, 221
- [164] H. E. Hosseini, H. W. Kroto, J. F. Nixon, M. J. Maah, M. J. Taylor, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 199
- [165] F. Ozawa, T. Ishiyama, S. Yamamoto, S. Kawagishi, H. Murakami, M. Yoshifuji, *Organometallics* **2004**, 23, 1325
- [166] H. Murakami, T. Minami, F. Ozawa, *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 4482.
- [167] S. Ikeda, F. Ohata, M. Miyoshi, R. Tanaka, T. Minami, F. Ozawa, M. Yoshifuji, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 4686; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 4512.
- [168] T. Minami, H. Okamoto, S. Ikeda, R. Tanaka, F. Ozawa, M. Yoshifuji, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 4633; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 4501.
- [169] A. S. Gajare, K. Toyota, M. Yoshifuji, F. Ozawa, *Chem. Commun.* **2004**, 1994.
- [170] A. S. Gajare, K. Toyota, M. Yoshifuji, F. Ozawa, *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 6504
- [171] A. Modelli, B. Hajgató, J. F. Nixon, L. Nyulászi, *J. Phys. Chem. A* **2004**, 108, 7440.
- [172] F. Ozawa, H. Okamoto, S. Kawagishi, S. Yamamoto, T. Minami, M. Yoshifuji, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 10968.

[173] H. Murakami, T. Minami, F. Ozawa, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 4482

[174] T.E.Hanna, E.Lokovsky, P.J. Chirik, *J.Am.Chem.Soc.* **2006**, *128*, 6018-6019

8 Anhang

8.1 Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

Aufl.	Auflage	Ed.	Edition	I	Intensität
ber.	berechnet	et al.	und Mitarbeiter	RT	Raumtemperatur
bzw.	beziehungsweise	etc.	et cetera	T	Temperatur
ca.	circa	gef.	gefunden	Tab.	Tabelle
d	Tag	h	Stunde	z. B.	zum Beispiel
eV	Elektronenvolt	M	Molmasse	pm	Picometer
g	Gramm	mbar	Millibar	ppm	parts per million
Hz	Hertz	Mhz	Megahertz	Å	Angstrøm
kV	Kilovolt	ml	Milliliter	°(C)	Grad (Celcius)
d	Dublett	EA	Elementaranalyse	<i>m/z</i> Quotient	Masse/Ladung
dd	Dublett von Dublett	EI	Elektronenstoßionisation	NMR	Kernresonanz
d(A-B)	Abstand der Atome A und B	(M) ⁺	Molekülion	s	Singulett
ⁿ J _(AB)	Kopplungskonstante der Kerne A und B über n Bindungen	MS	Massenspektrometrie	t	Triplett
		M	Multiplett	τ	Torsionswinkel
		<(DHA) Winkel zwischen den den Atomen D,H und A			
Et	Ethyl	Mes	2,4,6-Trimethylphenyl	Ph	Phenyl
ⁿ Bu	<i>n</i> -Butyl	Mes*	Supermesetyl	ⁱ Pr	<i>iso</i> -Propyl
^t Bu	<i>tert</i> -Buty	2,4,6-Tri- <i>tert</i> -butylphenyl		Me	Methyl
DBO	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan			THF	Tetrahydrofuran
Net ₃	Triethylamin			TMS Tetramethylsilan	

8.2 Röntgenkristallographische Daten

8.2.1 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für Chris01

Strukturkennzeichen	chris01
Summenformel	$C_{54} H_{74} Cl_6 N_2 P_4 Pt Si_4$
Molmasse	1395.18
Temperatur	100(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P -1
Zelldimensionen	$a = 11.7799(14) \text{ Å}; \alpha = 75.304(8)^\circ$ $b = 11.9463(8) \text{ Å}; \beta = 72.818(9)^\circ$ $c = 12.1297(14) \text{ Å}; \gamma = 86.291(8)^\circ$
Volumen	$1577.3(3) \text{ Å}^3$
Z	1
Berechnete Dichte	1.469 Mg/m^3
Absorptionskoeffizient	2.692 mm^{-1}
F(000)	708
Kristallgröße	$0.17 \times 0.15 \times 0.07 \text{ mm}^3$
gemessener Thetabereich	$2.16 \text{ to } 27.10^\circ$
Indexgrenzen	$-15 \leq h \leq 15, -15 \leq k \leq 15, -15 \leq l \leq 15$
Anzahl der gemessenen Reflexe	50792
Anzahl der unabhängigen Reflexe	6946 [$R(\text{int}) = 0.0412$]
Vollständigkeit bis $\Theta = 27.10^\circ$	99.7 %
Absorptionskorrektur	semi-empirisch von Äquivalenten
Max. and min. Transmission	1.00000 and 0.91367
Strukturverfeinerung	kleinste Fehlerquadrate an F^2
Data / restraints / Parameters	6946 / 34 / 346
Übereinstimmungsgüte an F^2	0.978
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0199, wR2 = 0.0415$
R Werte (alle Daten)	$R1 = 0.0214, wR2 = 0.0417$
Größtest Maximum und Minimum	1.001 und -0.440 e.Å^{-3}

8.2.1.1 Tabelle 1 Bindungslängen [Å] und -winkel [°]

Pt-P(1)#1	2.2979(5)	C(19)-C(20)	1.380(3)
Pt-P(1)	2.2979(5)	C(21)-C(22)	1.395(3)
Pt-P(2)#1	2.3456(6)	C(21)-C(26)	1.396(3)
Pt-P(2)	2.3456(6)	C(22)-C(23)	1.385(3)
Cl(1)-P(2)	2.1033(7)	C(23)-C(24)	1.381(3)
P(1)-N	1.6872(16)	C(24)-C(25)	1.382(3)
P(1)-C(21)	1.808(2)	C(25)-C(26)	1.384(3)
P(1)-C(15)	1.810(2)	C(27)-Cl(2)	1.756(4)
P(1)-P(2)	2.6845(8)	C(27)-Cl(3)	1.765(6)
P(2)-C(1)	1.675(2)	C(27')-Cl(2')	1.749(17)
P(2)-N	1.7371(16)	C(27')-Cl(3')	1.779(18)
N-C(8)	1.485(2)	P(1)#1-Pt-P(1)	180.0
Si(1)-C(1)	1.849(2)	P(1)#1-Pt-P(2)#1	70.63(2)
Si(1)-C(4)	1.874(2)	P(1)-Pt-P(2)#1	109.37(2)
Si(1)-C(3)	1.881(2)	P(1)#1-Pt-P(2)	109.37(2)
Si(1)-C(2)	1.882(2)	P(1)-Pt-P(2)	70.63(2)
Si(2)-C(1)	1.851(2)	P(2)#1-Pt-P(2)	180.0
Si(2)-C(5)	1.867(2)	N-P(1)-C(21)	107.13(9)
Si(2)-C(7)	1.873(2)	N-P(1)-C(15)	112.72(9)
Si(2)-C(6)	1.880(2)	C(21)-P(1)-C(15)	105.11(9)
C(8)-C(9)	1.508(3)	N-P(1)-Pt	94.42(6)
C(9)-C(10)	1.387(3)	C(21)-P(1)-Pt	123.15(7)
C(9)-C(14)	1.391(3)	C(15)-P(1)-Pt	113.84(7)
C(10)-C(11)	1.386(3)	N-P(1)-P(2)	39.04(6)
C(11)-C(12)	1.381(3)	C(21)-P(1)-P(2)	123.27(7)
C(12)-C(13)	1.382(3)	C(15)-P(1)-P(2)	127.91(7)
C(13)-C(14)	1.383(3)	Pt-P(1)-P(2)	55.518(17)
C(15)-C(16)	1.388(3)	C(1)-P(2)-N	115.63(9)
C(15)-C(20)	1.400(3)	C(1)-P(2)-Cl(1)	107.23(7)
C(16)-C(17)	1.387(3)	N-P(2)-Cl(1)	100.06(6)
C(17)-C(18)	1.381(3)	C(1)-P(2)-Pt	133.88(7)
C(18)-C(19)	1.382(3)	N-P(2)-Pt	91.44(6)

Cl(1)-P(2)-Pt	103.40(3)	C(10)-C(9)-C(8)	120.21(19)
C(1)-P(2)-P(1)	143.01(7)	C(14)-C(9)-C(8)	121.2(2)
N-P(2)-P(1)	37.72(5)	C(11)-C(10)-C(9)	120.8(2)
Cl(1)-P(2)-P(1)	103.67(3)	C(12)-C(11)-C(10)	119.8(2)
Pt-P(2)-P(1)	53.855(17)	C(11)-C(12)-C(13)	120.1(2)
C(8)-N-P(1)	127.18(14)	C(12)-C(13)-C(14)	119.8(2)
C(8)-N-P(2)	123.90(13)	C(13)-C(14)-C(9)	120.8(2)
P(1)-N-P(2)	103.24(9)	C(16)-C(15)-C(20)	119.48(18)
C(1)-Si(1)-C(4)	113.43(9)	C(16)-C(15)-P(1)	124.59(15)
C(1)-Si(1)-C(3)	111.11(10)	C(20)-C(15)-P(1)	115.91(15)
C(4)-Si(1)-C(3)	105.68(11)	C(17)-C(16)-C(15)	120.02(19)
C(1)-Si(1)-C(2)	114.62(10)	C(18)-C(17)-C(16)	120.3(2)
C(4)-Si(1)-C(2)	107.17(11)	C(17)-C(18)-C(19)	119.83(19)
C(3)-Si(1)-C(2)	104.04(12)	C(20)-C(19)-C(18)	120.6(2)
C(1)-Si(2)-C(5)	112.84(9)	C(19)-C(20)-C(15)	119.7(2)
C(1)-Si(2)-C(7)	111.36(10)	C(22)-C(21)-C(26)	118.87(19)
C(5)-Si(2)-C(7)	108.65(10)	C(22)-C(21)-P(1)	122.26(16)
C(1)-Si(2)-C(6)	113.27(10)	C(26)-C(21)-P(1)	118.83(15)
C(5)-Si(2)-C(6)	103.69(10)	C(23)-C(22)-C(21)	120.2(2)
C(7)-Si(2)-C(6)	106.54(10)	C(24)-C(23)-C(22)	120.2(2)
P(2)-C(1)-Si(1)	124.60(12)	C(23)-C(24)-C(25)	120.2(2)
P(2)-C(1)-Si(2)	114.01(11)	C(24)-C(25)-C(26)	119.9(2)
Si(1)-C(1)-Si(2)	121.32(11)	C(25)-C(26)-C(21)	120.6(2)
N-C(8)-C(9)	113.97(16)	Cl(2)-C(27)-Cl(3)	111.1(3)
C(10)-C(9)-C(14)	118.6(2)	Cl(2')-C(27')-Cl(3')	109.2(12)

8.2.1.2 Tabelle 2 Torsionswinkel [°]

P(1)#1-Pt-P(1)-N	23(8)	Pt-P(1)-P(2)-Cl(1)	96.77(3)
P(2)#1-Pt-P(1)-N	176.47(6)	N-P(1)-P(2)-Pt	174.41(9)
P(2)-Pt-P(1)-N	-3.53(6)	C(21)-P(1)-P(2)-Pt	-110.05(8)
P(1)#1-Pt-P(1)-C(21)	137(8)	C(15)-P(1)-P(2)-Pt	94.97(8)
P(2)#1-Pt-P(1)-C(21)	-69.74(8)	C(21)-P(1)-N-C(8)	31.74(18)
P(2)-Pt-P(1)-C(21)	110.26(8)	C(15)-P(1)-N-C(8)	-83.40(18)
P(1)#1-Pt-P(1)-C(15)	-94(8)	Pt-P(1)-N-C(8)	158.45(16)
P(2)#1-Pt-P(1)-C(15)	59.24(8)	P(2)-P(1)-N-C(8)	153.8(2)
P(2)-Pt-P(1)-C(15)	-120.76(8)	C(21)-P(1)-N-P(2)	-122.09(10)
P(1)#1-Pt-P(1)-P(2)	27(8)	C(15)-P(1)-N-P(2)	122.77(9)
P(2)#1-Pt-P(1)-P(2)	180.0	Pt-P(1)-N-P(2)	4.62(8)
P(1)#1-Pt-P(2)-C(1)	-47.94(10)	C(1)-P(2)-N-C(8)	59.18(19)
P(1)-Pt-P(2)-C(1)	132.06(10)	Cl(1)-P(2)-N-C(8)	-55.58(16)
P(2)#1-Pt-P(2)-C(1)	60(35)	Pt-P(2)-N-C(8)	-159.46(15)
P(1)#1-Pt-P(2)-N	-176.58(6)	P(1)-P(2)-N-C(8)	-155.0(2)
P(1)-Pt-P(2)-N	3.42(6)	C(1)-P(2)-N-P(1)	-145.87(10)
P(2)#1-Pt-P(2)-N	-68(35)	Cl(1)-P(2)-N-P(1)	99.37(8)
P(1)#1-Pt-P(2)-Cl(1)	82.72(3)	Pt-P(2)-N-P(1)	-4.51(8)
P(1)-Pt-P(2)-Cl(1)	-97.28(3)	N-P(2)-C(1)-Si(1)	-100.45(14)
P(2)#1-Pt-P(2)-Cl(1)	-169(35)	Cl(1)-P(2)-C(1)-Si(1)	10.13(15)
P(1)#1-Pt-P(2)-P(1)	180.0	Pt-P(2)-C(1)-Si(1)	139.55(9)
P(2)#1-Pt-P(2)-P(1)	-72(35)	P(1)-P(2)-C(1)-Si(1)	-135.24(10)
N-P(1)-P(2)-C(1)	57.22(15)	N-P(2)-C(1)-Si(2)	82.50(13)
C(21)-P(1)-P(2)-C(1)	132.76(14)	Cl(1)-P(2)-C(1)-Si(2)	-166.91(8)
C(15)-P(1)-P(2)-C(1)	-22.23(15)	Pt-P(2)-C(1)-Si(2)	-37.50(16)
Pt-P(1)-P(2)-C(1)	-117.19(12)	P(1)-P(2)-C(1)-Si(2)	47.71(18)
C(21)-P(1)-P(2)-N	75.54(12)	C(4)-Si(1)-C(1)-P(2)	-71.04(16)
C(15)-P(1)-P(2)-N	-79.44(12)	C(3)-Si(1)-C(1)-P(2)	170.07(14)
Pt-P(1)-P(2)-N	174.41(9)	C(2)-Si(1)-C(1)-P(2)	52.50(17)
N-P(1)-P(2)-Cl(1)	-88.82(9)	C(4)-Si(1)-C(1)-Si(2)	105.80(14)
C(21)-P(1)-P(2)-Cl(1)	-13.28(8)	C(3)-Si(1)-C(1)-Si(2)	-13.08(17)
C(15)-P(1)-P(2)-Cl(1)	-168.27(8)	C(2)-Si(1)-C(1)-Si(2)	-130.65(13)

C(5)-Si(2)-C(1)-P(2)	-6.08(15)	P(2)-P(1)-C(15)-C(20)	-130.78(14)
C(7)-Si(2)-C(1)-P(2)	116.41(12)	C(20)-C(15)-C(16)-C(17)	-0.5(3)
C(6)-Si(2)-C(1)-P(2)	-123.52(12)	P(1)-C(15)-C(16)-C(17)	-178.48(16)
C(5)-Si(2)-C(1)-Si(1)	176.76(11)	C(15)-C(16)-C(17)-C(18)	0.5(3)
C(7)-Si(2)-C(1)-Si(1)	-60.74(15)	C(16)-C(17)-C(18)-C(19)	-0.5(3)
C(6)-Si(2)-C(1)-Si(1)	59.32(15)	C(17)-C(18)-C(19)-C(20)	0.6(3)
P(1)-N-C(8)-C(9)	79.1(2)	C(18)-C(19)-C(20)-C(15)	-0.7(3)
P(2)-N-C(8)-C(9)	-132.00(16)	C(16)-C(15)-C(20)-C(19)	0.6(3)
N-C(8)-C(9)-C(10)	73.5(2)	P(1)-C(15)-C(20)-C(19)	178.75(16)
N-C(8)-C(9)-C(14)	-105.5(2)	N-P(1)-C(21)-C(22)	-113.75(17)
C(14)-C(9)-C(10)-C(11)	1.6(3)	C(15)-P(1)-C(21)-C(22)	6.37(19)
C(8)-C(9)-C(10)-C(11)	-177.37(18)	Pt-P(1)-C(21)-C(22)	138.93(14)
C(9)-C(10)-C(11)-C(12)	-1.1(3)	P(2)-P(1)-C(21)-C(22)	-153.41(14)
C(10)-C(11)-C(12)-C(13)	-0.5(3)	N-P(1)-C(21)-C(26)	63.81(17)
C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	1.6(3)	C(15)-P(1)-C(21)-C(26)	-176.06(16)
C(12)-C(13)-C(14)-C(9)	-1.0(3)	Pt-P(1)-C(21)-C(26)	-43.50(18)
C(10)-C(9)-C(14)-C(13)	-0.5(3)	P(2)-P(1)-C(21)-C(26)	24.15(19)
C(8)-C(9)-C(14)-C(13)	178.42(19)	C(26)-C(21)-C(22)-C(23)	1.3(3)
N-P(1)-C(15)-C(16)	5.1(2)	P(1)-C(21)-C(22)-C(23)	178.85(16)
C(21)-P(1)-C(15)-C(16)	-111.21(18)	C(21)-C(22)-C(23)-C(24)	-0.7(3)
Pt-P(1)-C(15)-C(16)	111.18(17)	C(22)-C(23)-C(24)-C(25)	-0.6(3)
P(2)-P(1)-C(15)-C(16)	47.3(2)	C(23)-C(24)-C(25)-C(26)	1.2(3)
N-P(1)-C(15)-C(20)	-172.95(14)	C(24)-C(25)-C(26)-C(21)	-0.6(3)
C(21)-P(1)-C(15)-C(20)	70.71(17)	C(22)-C(21)-C(26)-C(25)	-0.7(3)
Pt-P(1)-C(15)-C(20)	-66.91(16)	P(1)-C(21)-C(26)-C(25)	-178.32(16)

8.2.2 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für CG01

Strukturkennzeichen	cg01
Summenformel	$C_{43} H_{61} Cl_5 N P_2 Rh_3 Si_2$
Molmasse	1196.03
Temperatur	100(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C 2/c
Zelldimensionen	$a = 36.8917(12) \text{ Å}; \alpha = 90^\circ$ $b = 11.9087(2) \text{ Å}; \beta = 114.787(4)^\circ$ $c = 23.8587(8) \text{ Å}; \gamma = 90^\circ$
Volumen	$9516.2(5) \text{ Å}^3$
Z	8
berechnete Dichte	1.670 Mg/m^3
Absorptionskoeffizient	1.459 mm^{-1}
F(000)	4832
Kristallgröße	$0.13 \times 0.12 \times 0.05 \text{ mm}^3$
Gemessener Theta-Bereich	$2.37 \text{ to } 27.48^\circ$
Indexgrenzen	$-47 \leq h \leq 47, -15 \leq k \leq 15, -30 \leq l \leq 30$
Anzahl der gemessenen Reflexe	170006
Unabhängige Reflexe	10908 [$R(\text{int}) = 0.0508$]
Vollständigkeit bis $\Theta = 27.48^\circ$	99.9 %
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch von Äquivalenten
Max. and min. Transmission	1.00000 and 0.95230
Strukturverfeinerung	kleinste Fehlerquadrate an F^2 (Full Matrix)
Daten / Restraints / Parameter	10908 / 0 / 511
Übereinstimmungsgüte an F^2	1.037
Endgültige R Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0222, wR2 = 0.0448$
R-Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0.0289, wR2 = 0.0470$
Größtest Maximum und kleinstes Minimum	$0.569 \text{ and } -0.577 \text{ e.Å}^{-3}$

8.2.2.1 Tabelle 1 Bindungslängen [Å] und -winkel [°]

Rh(1)-C(28)	2.123(2)	Si(2)-C(6)	1.884(2)
Rh(1)-C(27)	2.132(2)	Si(2)-C(1)	1.891(2)
Rh(1)-C(31)	2.220(2)	N-C(8)	1.485(2)
Rh(1)-C(32)	2.232(2)	N-P(2)	1.6784(17)
Rh(1)-P(1)	2.2722(5)	N-P(1)	1.7282(17)
Rh(1)-Cl(1)	2.3783(5)	P(1)-C(1)	1.764(2)
Rh(2)-C(1)	2.1573(19)	P(1)-P(2)	2.6099(7)
Rh(2)-P(2)	2.1865(5)	P(2)-C(15)	1.814(2)
Rh(2)-P(1)	2.2486(5)	P(2)-C(21)	1.816(2)
Rh(2)-Cl(3)	2.4651(5)	C(8)-C(9)	1.512(3)
Rh(2)-Cl(2)	2.5717(5)	C(9)-C(10)	1.391(3)
Rh(2)-Si(1)	2.9465(6)	C(9)-C(14)	1.394(3)
Rh(3)-C(35)	2.104(2)	C(10)-C(11)	1.386(3)
Rh(3)-C(39)	2.111(2)	C(11)-C(12)	1.379(3)
Rh(3)-C(36)	2.122(2)	C(12)-C(13)	1.387(3)
Rh(3)-C(40)	2.123(2)	C(13)-C(14)	1.389(3)
Rh(3)-Cl(3)	2.3929(5)	C(15)-C(16)	1.393(3)
Rh(3)-Cl(2)	2.3996(5)	C(15)-C(20)	1.402(3)
Cl(4)-C(43)	1.763(3)	C(16)-C(17)	1.388(3)
Cl(5)-C(43)	1.759(2)	C(17)-C(18)	1.385(3)
Si(1)-C(3)	1.865(2)	C(18)-C(19)	1.386(3)
Si(1)-C(4)	1.868(2)	C(19)-C(20)	1.381(3)
Si(1)-C(1)	1.888(2)	C(21)-C(22)	1.397(3)
Si(1)-C(2)	1.903(2)	C(21)-C(26)	1.400(3)
Si(2)-C(7)	1.864(2)	C(22)-C(23)	1.389(3)
Si(2)-C(5)	1.882(2)	C(23)-C(24)	1.384(3)

C(24)-C(25)	1.390(3)	C(28)-Rh(1)-Cl(1)	156.78(6)
C(25)-C(26)	1.384(3)	C(27)-Rh(1)-Cl(1)	164.68(6)
C(27)-C(28)	1.401(3)	C(31)-Rh(1)-Cl(1)	88.28(6)
C(27)-C(34)	1.510(3)	C(32)-Rh(1)-Cl(1)	94.64(6)
C(28)-C(29)	1.522(3)	P(1)-Rh(1)-Cl(1)	86.518(19)
C(29)-C(30)	1.538(3)	C(1)-Rh(2)-P(2)	92.14(5)
C(30)-C(31)	1.496(3)	C(1)-Rh(2)-P(1)	47.14(5)
C(31)-C(32)	1.371(3)	P(2)-Rh(2)-P(1)	72.081(19)
C(32)-C(33)	1.521(3)	C(1)-Rh(2)-Cl(3)	161.64(5)
C(33)-C(34)	1.528(3)	P(2)-Rh(2)-Cl(3)	98.869(18)
C(35)-C(36)	1.401(3)	P(1)-Rh(2)-Cl(3)	123.014(18)
C(35)-C(42)	1.507(3)	C(1)-Rh(2)-Cl(2)	106.88(5)
C(36)-C(37)	1.522(3)	P(2)-Rh(2)-Cl(2)	112.571(18)
C(37)-C(38)	1.542(3)	P(1)-Rh(2)-Cl(2)	153.923(18)
C(38)-C(39)	1.509(3)	Cl(3)-Rh(2)-Cl(2)	82.437(16)
C(39)-C(40)	1.403(3)	C(1)-Rh(2)-Si(1)	39.78(5)
C(40)-C(41)	1.521(3)	P(2)-Rh(2)-Si(1)	131.845(19)
C(41)-C(42)	1.539(3)	P(1)-Rh(2)-Si(1)	70.541(17)
C(28)-Rh(1)-C(27)	38.46(8)	Cl(3)-Rh(2)-Si(1)	126.813(17)
C(28)-Rh(1)-C(31)	81.69(8)	Cl(2)-Rh(2)-Si(1)	90.115(16)
C(27)-Rh(1)-C(31)	96.43(8)	C(35)-Rh(3)-C(39)	98.73(8)
C(28)-Rh(1)-C(32)	89.43(8)	C(35)-Rh(3)-C(36)	38.73(8)
C(27)-Rh(1)-C(32)	81.08(8)	C(39)-Rh(3)-C(36)	82.61(8)
C(31)-Rh(1)-C(32)	35.87(8)	C(35)-Rh(3)-C(40)	82.47(8)
C(28)-Rh(1)-P(1)	97.78(6)	C(39)-Rh(3)-C(40)	38.69(8)
C(27)-Rh(1)-P(1)	92.28(6)	C(36)-Rh(3)-C(40)	91.33(8)
C(31)-Rh(1)-P(1)	164.85(6)	C(35)-Rh(3)-Cl(3)	159.32(6)
C(32)-Rh(1)-P(1)	158.93(6)	C(39)-Rh(3)-Cl(3)	90.08(6)

C(36)-Rh(3)-Cl(3)	161.94(6)	N-P(1)-C(1)	108.07(9)
C(40)-Rh(3)-Cl(3)	93.21(6)	N-P(1)-Rh(2)	92.12(6)
C(35)-Rh(3)-Cl(2)	90.59(6)	C(1)-P(1)-Rh(2)	63.71(6)
C(39)-Rh(3)-Cl(2)	158.65(6)	N-P(1)-Rh(1)	114.72(6)
C(36)-Rh(3)-Cl(2)	93.13(6)	C(1)-P(1)-Rh(1)	127.66(7)
C(40)-Rh(3)-Cl(2)	162.65(6)	Rh(2)-P(1)-Rh(1)	138.92(2)
Cl(3)-Rh(3)-Cl(2)	87.694(17)	N-P(1)-P(2)	39.29(6)
Rh(3)-Cl(2)-Rh(2)	84.071(15)	C(1)-P(1)-P(2)	89.16(7)
Rh(3)-Cl(3)-Rh(2)	86.571(16)	Rh(2)-P(1)-P(2)	52.857(16)
C(3)-Si(1)-C(4)	108.63(10)	Rh(1)-P(1)-P(2)	143.16(3)
C(3)-Si(1)-C(1)	112.45(10)	N-P(2)-C(15)	111.05(9)
C(4)-Si(1)-C(1)	113.12(9)	N-P(2)-C(21)	108.88(9)
C(3)-Si(1)-C(2)	103.91(10)	C(15)-P(2)-C(21)	103.47(9)
C(4)-Si(1)-C(2)	107.46(10)	N-P(2)-Rh(2)	95.73(6)
C(1)-Si(1)-C(2)	110.76(9)	C(15)-P(2)-Rh(2)	120.12(7)
C(3)-Si(1)-Rh(2)	114.62(7)	C(21)-P(2)-Rh(2)	117.21(7)
C(4)-Si(1)-Rh(2)	136.67(7)	N-P(2)-P(1)	40.70(6)
C(1)-Si(1)-Rh(2)	46.97(6)	C(15)-P(2)-P(1)	129.95(7)
C(2)-Si(1)-Rh(2)	64.81(6)	C(21)-P(2)-P(1)	123.17(7)
C(7)-Si(2)-C(5)	109.27(11)	Rh(2)-P(2)-P(1)	55.062(16)
C(7)-Si(2)-C(6)	104.26(10)	P(1)-C(1)-Si(1)	113.42(11)
C(5)-Si(2)-C(6)	110.44(10)	P(1)-C(1)-Si(2)	124.21(11)
C(7)-Si(2)-C(1)	115.53(9)	Si(1)-C(1)-Si(2)	114.47(10)
C(5)-Si(2)-C(1)	111.34(10)	P(1)-C(1)-Rh(2)	69.15(7)
C(6)-Si(2)-C(1)	105.67(10)	Si(1)-C(1)-Rh(2)	93.25(8)
C(8)-N-P(2)	130.50(14)	Si(2)-C(1)-Rh(2)	132.92(10)
C(8)-N-P(1)	129.01(13)	N-C(8)-C(9)	112.91(16)
P(2)-N-P(1)	100.01(9)	C(10)-C(9)-C(14)	118.7(2)

C(10)-C(9)-C(8)	121.85(19)	C(29)-C(28)-Rh(1)	113.18(14)
C(14)-C(9)-C(8)	119.43(19)	C(28)-C(29)-C(30)	113.97(18)
C(11)-C(10)-C(9)	120.3(2)	C(31)-C(30)-C(29)	113.79(19)
C(12)-C(11)-C(10)	120.7(2)	C(32)-C(31)-C(30)	126.0(2)
C(11)-C(12)-C(13)	119.6(2)	C(32)-C(31)-Rh(1)	72.57(12)
C(12)-C(13)-C(14)	119.9(2)	C(30)-C(31)-Rh(1)	108.28(14)
C(13)-C(14)-C(9)	120.8(2)	C(31)-C(32)-C(33)	123.4(2)
C(16)-C(15)-C(20)	119.08(19)	C(31)-C(32)-Rh(1)	71.56(12)
C(16)-C(15)-P(2)	119.58(16)	C(33)-C(32)-Rh(1)	110.94(15)
C(20)-C(15)-P(2)	121.34(16)	C(32)-C(33)-C(34)	114.21(19)
C(17)-C(16)-C(15)	120.3(2)	C(27)-C(34)-C(33)	113.76(19)
C(18)-C(17)-C(16)	120.0(2)	C(36)-C(35)-C(42)	125.6(2)
C(17)-C(18)-C(19)	120.2(2)	C(36)-C(35)-Rh(3)	71.30(12)
C(20)-C(19)-C(18)	120.2(2)	C(42)-C(35)-Rh(3)	110.85(14)
C(19)-C(20)-C(15)	120.2(2)	C(35)-C(36)-C(37)	123.21(19)
C(22)-C(21)-C(26)	119.14(19)	C(35)-C(36)-Rh(3)	69.97(12)
C(22)-C(21)-P(2)	121.88(16)	C(37)-C(36)-Rh(3)	113.15(14)
C(26)-C(21)-P(2)	118.97(15)	C(36)-C(37)-C(38)	111.75(18)
C(23)-C(22)-C(21)	120.1(2)	C(39)-C(38)-C(37)	113.31(18)
C(24)-C(23)-C(22)	120.3(2)	C(40)-C(39)-C(38)	125.39(19)
C(23)-C(24)-C(25)	119.9(2)	C(40)-C(39)-Rh(3)	71.11(12)
C(26)-C(25)-C(24)	120.2(2)	C(38)-C(39)-Rh(3)	110.40(15)
C(25)-C(26)-C(21)	120.3(2)	C(39)-C(40)-C(41)	122.88(19)
C(28)-C(27)-C(34)	124.5(2)	C(39)-C(40)-Rh(3)	70.20(12)
C(28)-C(27)-Rh(1)	70.44(12)	C(41)-C(40)-Rh(3)	112.92(14)
C(34)-C(27)-Rh(1)	112.11(14)	C(40)-C(41)-C(42)	111.95(17)
C(27)-C(28)-C(29)	123.7(2)	C(35)-C(42)-C(41)	112.81(17)
C(27)-C(28)-Rh(1)	71.10(12)	Cl(5)-C(43)-Cl(4)	111.22(13)

8.2.2.2 Tabelle 2 Torsionswinkel [°]

C(35)-Rh(3)-Cl(2)-Rh(2)	-127.05(6)	C(1)-Rh(2)-Si(1)-C(4)	-78.06(14)
C(39)-Rh(3)-Cl(2)-Rh(2)	116.64(16)	P(2)-Rh(2)-Si(1)-C(4)	-73.77(11)
C(36)-Rh(3)-Cl(2)-Rh(2)	-165.72(6)	P(1)-Rh(2)-Si(1)-C(4)	-32.75(11)
C(40)-Rh(3)-Cl(2)-Rh(2)	-61.1(2)	Cl(3)-Rh(2)-Si(1)-C(4)	84.47(11)
Cl(3)-Rh(3)-Cl(2)-Rh(2)	32.336(15)	Cl(2)-Rh(2)-Si(1)-C(4)	165.09(11)
C(1)-Rh(2)-Cl(2)-Rh(3)	164.65(6)	P(2)-Rh(2)-Si(1)-C(1)	4.29(9)
P(2)-Rh(2)-Cl(2)-Rh(3)	64.95(2)	P(1)-Rh(2)-Si(1)-C(1)	45.32(8)
P(1)-Rh(2)-Cl(2)-Rh(3)	160.19(4)	Cl(3)-Rh(2)-Si(1)-C(1)	162.53(8)
Cl(3)-Rh(2)-Cl(2)-Rh(3)	-31.556(15)	Cl(2)-Rh(2)-Si(1)-C(1)	-116.84(8)
Si(1)-Rh(2)-Cl(2)-Rh(3)	-158.727(16)	C(1)-Rh(2)-Si(1)-C(2)	-167.17(11)
C(35)-Rh(3)-Cl(3)-Rh(2)	51.77(17)	P(2)-Rh(2)-Si(1)-C(2)	-162.88(7)
C(39)-Rh(3)-Cl(3)-Rh(2)	167.46(6)	P(1)-Rh(2)-Si(1)-C(2)	-121.85(7)
C(36)-Rh(3)-Cl(3)-Rh(2)	-126.80(19)	Cl(3)-Rh(2)-Si(1)-C(2)	-4.64(8)
C(40)-Rh(3)-Cl(3)-Rh(2)	128.88(6)	Cl(2)-Rh(2)-Si(1)-C(2)	75.99(7)
Cl(2)-Rh(3)-Cl(3)-Rh(2)	-33.781(16)	C(8)-N-P(1)-C(1)	122.39(17)
C(1)-Rh(2)-Cl(3)-Rh(3)	153.55(17)	P(2)-N-P(1)-C(1)	-64.97(10)
P(2)-Rh(2)-Cl(3)-Rh(3)	-80.257(18)	C(8)-N-P(1)-Rh(2)	-174.62(16)
P(1)-Rh(2)-Cl(3)-Rh(3)	-154.595(18)	P(2)-N-P(1)-Rh(2)	-1.98(7)
Cl(2)-Rh(2)-Cl(3)-Rh(3)	31.530(15)	C(8)-N-P(1)-Rh(1)	-26.67(18)
Si(1)-Rh(2)-Cl(3)-Rh(3)	115.973(18)	P(2)-N-P(1)-Rh(1)	145.96(5)
C(1)-Rh(2)-Si(1)-C(3)	98.44(12)	C(8)-N-P(1)-P(2)	-172.6(2)
P(2)-Rh(2)-Si(1)-C(3)	102.73(8)	C(1)-Rh(2)-P(1)-N	-109.14(9)
P(1)-Rh(2)-Si(1)-C(3)	143.75(8)	P(2)-Rh(2)-P(1)-N	1.57(6)
Cl(3)-Rh(2)-Si(1)-C(3)	-99.03(8)	Cl(3)-Rh(2)-P(1)-N	90.61(6)
Cl(2)-Rh(2)-Si(1)-C(3)	-18.41(8)	Cl(2)-Rh(2)-P(1)-N	-103.32(7)

Si(1)-Rh(2)-P(1)-N	-147.50(6)	Cl(1)-Rh(1)-P(1)-Rh(2)	-164.10(4)
P(2)-Rh(2)-P(1)-C(1)	110.72(7)	C(28)-Rh(1)-P(1)-P(2)	-96.97(7)
Cl(3)-Rh(2)-P(1)-C(1)	-160.25(7)	C(27)-Rh(1)-P(1)-P(2)	-58.74(7)
Cl(2)-Rh(2)-P(1)-C(1)	5.83(8)	C(31)-Rh(1)-P(1)-P(2)	176.1(2)
Si(1)-Rh(2)-P(1)-C(1)	-38.36(7)	C(32)-Rh(1)-P(1)-P(2)	12.10(18)
C(1)-Rh(2)-P(1)-Rh(1)	118.06(8)	Cl(1)-Rh(1)-P(1)-P(2)	105.97(4)
P(2)-Rh(2)-P(1)-Rh(1)	-131.22(4)	C(8)-N-P(2)-C(15)	-60.10(19)
Cl(3)-Rh(2)-P(1)-Rh(1)	-42.19(4)	P(1)-N-P(2)-C(15)	127.42(9)
Cl(2)-Rh(2)-P(1)-Rh(1)	123.89(4)	C(8)-N-P(2)-C(21)	53.19(19)
Si(1)-Rh(2)-P(1)-Rh(1)	79.70(4)	P(1)-N-P(2)-C(21)	-119.29(9)
C(1)-Rh(2)-P(1)-P(2)	-110.71(7)	C(8)-N-P(2)-Rh(2)	174.52(16)
Cl(3)-Rh(2)-P(1)-P(2)	89.03(2)	P(1)-N-P(2)-Rh(2)	2.05(8)
Cl(2)-Rh(2)-P(1)-P(2)	-104.89(4)	C(8)-N-P(2)-P(1)	172.5(2)
Si(1)-Rh(2)-P(1)-P(2)	-149.08(2)	C(1)-Rh(2)-P(2)-N	41.69(8)
C(28)-Rh(1)-P(1)-N	-133.22(9)	P(1)-Rh(2)-P(2)-N	-1.63(6)
C(27)-Rh(1)-P(1)-N	-94.99(9)	Cl(3)-Rh(2)-P(2)-N	-123.57(6)
C(31)-Rh(1)-P(1)-N	139.9(2)	Cl(2)-Rh(2)-P(2)-N	150.98(6)
C(32)-Rh(1)-P(1)-N	-24.15(19)	Si(1)-Rh(2)-P(2)-N	38.95(7)
Cl(1)-Rh(1)-P(1)-N	69.72(7)	C(1)-Rh(2)-P(2)-C(15)	-76.70(9)
C(28)-Rh(1)-P(1)-C(1)	84.91(10)	P(1)-Rh(2)-P(2)-C(15)	-120.02(8)
C(27)-Rh(1)-P(1)-C(1)	123.13(10)	Cl(3)-Rh(2)-P(2)-C(15)	118.04(8)
C(31)-Rh(1)-P(1)-C(1)	-2.0(2)	Cl(2)-Rh(2)-P(2)-C(15)	32.59(8)
C(32)-Rh(1)-P(1)-C(1)	-166.02(18)	Si(1)-Rh(2)-P(2)-C(15)	-79.44(8)
Cl(1)-Rh(1)-P(1)-C(1)	-72.15(9)	C(1)-Rh(2)-P(2)-C(21)	156.36(9)
C(28)-Rh(1)-P(1)-Rh(2)	-7.04(7)	P(1)-Rh(2)-P(2)-C(21)	113.04(8)
C(27)-Rh(1)-P(1)-Rh(2)	31.19(7)	Cl(3)-Rh(2)-P(2)-C(21)	-8.91(8)
C(31)-Rh(1)-P(1)-Rh(2)	-94.0(2)	Cl(2)-Rh(2)-P(2)-C(21)	-94.36(8)
C(32)-Rh(1)-P(1)-Rh(2)	102.03(17)	Si(1)-Rh(2)-P(2)-C(21)	153.61(7)

C(1)-Rh(2)-P(2)-P(1)	43.32(5)	P(2)-P(1)-C(1)-Rh(2)	48.22(3)
Cl(3)-Rh(2)-P(2)-P(1)	-121.945(19)	C(3)-Si(1)-C(1)-P(1)	-172.02(11)
Cl(2)-Rh(2)-P(2)-P(1)	152.61(2)	C(4)-Si(1)-C(1)-P(1)	64.46(14)
Si(1)-Rh(2)-P(2)-P(1)	40.58(3)	C(2)-Si(1)-C(1)-P(1)	-56.25(13)
C(1)-P(1)-P(2)-N	120.51(11)	Rh(2)-Si(1)-C(1)-P(1)	-68.66(9)
Rh(2)-P(1)-P(2)-N	177.52(9)	C(3)-Si(1)-C(1)-Si(2)	37.47(14)
Rh(1)-P(1)-P(2)-N	-58.00(10)	C(4)-Si(1)-C(1)-Si(2)	-86.06(13)
N-P(1)-P(2)-C(15)	-75.20(13)	C(2)-Si(1)-C(1)-Si(2)	153.24(10)
C(1)-P(1)-P(2)-C(15)	45.31(11)	Rh(2)-Si(1)-C(1)-Si(2)	140.83(14)
Rh(2)-P(1)-P(2)-C(15)	102.31(9)	C(3)-Si(1)-C(1)-Rh(2)	-103.36(10)
Rh(1)-P(1)-P(2)-C(15)	-133.20(9)	C(4)-Si(1)-C(1)-Rh(2)	133.12(9)
N-P(1)-P(2)-C(21)	80.38(12)	C(2)-Si(1)-C(1)-Rh(2)	12.41(11)
C(1)-P(1)-P(2)-C(21)	-159.11(10)	C(7)-Si(2)-C(1)-P(1)	18.22(17)
Rh(2)-P(1)-P(2)-C(21)	-102.11(8)	C(5)-Si(2)-C(1)-P(1)	143.62(13)
Rh(1)-P(1)-P(2)-C(21)	22.38(9)	C(6)-Si(2)-C(1)-P(1)	-96.45(14)
N-P(1)-P(2)-Rh(2)	-177.52(9)	C(7)-Si(2)-C(1)-Si(1)	165.12(11)
C(1)-P(1)-P(2)-Rh(2)	-57.00(6)	C(5)-Si(2)-C(1)-Si(1)	-69.49(13)
Rh(1)-P(1)-P(2)-Rh(2)	124.48(4)	C(6)-Si(2)-C(1)-Si(1)	50.44(13)
N-P(1)-C(1)-Si(1)	167.57(9)	C(7)-Si(2)-C(1)-Rh(2)	-74.33(16)
Rh(2)-P(1)-C(1)-Si(1)	84.33(10)	C(5)-Si(2)-C(1)-Rh(2)	51.06(16)
Rh(1)-P(1)-C(1)-Si(1)	-48.58(13)	C(6)-Si(2)-C(1)-Rh(2)	170.99(13)
P(2)-P(1)-C(1)-Si(1)	132.55(9)	P(2)-Rh(2)-C(1)-P(1)	-62.95(5)
N-P(1)-C(1)-Si(2)	-45.24(15)	Cl(3)-Rh(2)-C(1)-P(1)	64.12(19)
Rh(2)-P(1)-C(1)-Si(2)	-128.48(14)	Cl(2)-Rh(2)-C(1)-P(1)	-177.33(4)
Rh(1)-P(1)-C(1)-Si(2)	98.62(12)	Si(1)-Rh(2)-C(1)-P(1)	113.85(10)
P(2)-P(1)-C(1)-Si(2)	-80.26(12)	P(2)-Rh(2)-C(1)-Si(1)	-176.80(6)
N-P(1)-C(1)-Rh(2)	83.24(7)	P(1)-Rh(2)-C(1)-Si(1)	-113.85(10)
Rh(1)-P(1)-C(1)-Rh(2)	-132.91(5)	Cl(3)-Rh(2)-C(1)-Si(1)	-49.7(2)

Cl(2)-Rh(2)-C(1)-Si(1)	68.82(7)	C(15)-C(16)-C(17)-C(18)	-0.5(3)
P(2)-Rh(2)-C(1)-Si(2)	54.92(13)	C(16)-C(17)-C(18)-C(19)	-0.9(4)
P(1)-Rh(2)-C(1)-Si(2)	117.87(16)	C(17)-C(18)-C(19)-C(20)	1.6(4)
Cl(3)-Rh(2)-C(1)-Si(2)	-178.01(5)	C(18)-C(19)-C(20)-C(15)	-1.0(4)
Cl(2)-Rh(2)-C(1)-Si(2)	-59.46(14)	C(16)-C(15)-C(20)-C(19)	-0.4(3)
Si(1)-Rh(2)-C(1)-Si(2)	-128.28(17)	P(2)-C(15)-C(20)-C(19)	179.37(18)
P(2)-N-C(8)-C(9)	-69.5(2)	N-P(2)-C(21)-C(22)	-125.38(17)
P(1)-N-C(8)-C(9)	100.9(2)	C(15)-P(2)-C(21)-C(22)	-7.20(19)
N-C(8)-C(9)-C(10)	101.9(2)	Rh(2)-P(2)-C(21)-C(22)	127.49(15)
N-C(8)-C(9)-C(14)	-75.8(2)	P(1)-P(2)-C(21)-C(22)	-168.18(14)
C(14)-C(9)-C(10)-C(11)	2.2(3)	N-P(2)-C(21)-C(26)	53.37(18)
C(8)-C(9)-C(10)-C(11)	-175.6(2)	C(15)-P(2)-C(21)-C(26)	171.55(16)
C(9)-C(10)-C(11)-C(12)	-1.5(3)	Rh(2)-P(2)-C(21)-C(26)	-53.76(18)
C(10)-C(11)-C(12)-C(13)	-0.6(4)	P(1)-P(2)-C(21)-C(26)	10.57(19)
C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	1.8(4)	C(26)-C(21)-C(22)-C(23)	-1.4(3)
C(12)-C(13)-C(14)-C(9)	-1.1(4)	P(2)-C(21)-C(22)-C(23)	177.32(16)
C(10)-C(9)-C(14)-C(13)	-0.9(3)	C(21)-C(22)-C(23)-C(24)	1.2(3)
C(8)-C(9)-C(14)-C(13)	176.9(2)	C(22)-C(23)-C(24)-C(25)	-0.3(3)
N-P(2)-C(15)-C(16)	-125.81(17)	C(23)-C(24)-C(25)-C(26)	-0.4(3)
C(21)-P(2)-C(15)-C(16)	117.52(17)	C(24)-C(25)-C(26)-C(21)	0.1(3)
Rh(2)-P(2)-C(15)-C(16)	-15.5(2)	C(22)-C(21)-C(26)-C(25)	0.7(3)
P(1)-P(2)-C(15)-C(16)	-83.32(18)	P(2)-C(21)-C(26)-C(25)	-178.04(16)
N-P(2)-C(15)-C(20)	54.4(2)	C(31)-Rh(1)-C(27)-C(28)	67.93(13)
C(21)-P(2)-C(15)-C(20)	-62.21(19)	C(32)-Rh(1)-C(27)-C(28)	100.45(13)
Rh(2)-P(2)-C(15)-C(20)	164.75(15)	P(1)-Rh(1)-C(27)-C(28)	-99.66(12)
P(1)-P(2)-C(15)-C(20)	96.94(18)	Cl(1)-Rh(1)-C(27)-C(28)	175.20(18)
C(20)-C(15)-C(16)-C(17)	1.1(3)	C(28)-Rh(1)-C(27)-C(34)	-120.3(2)
P(2)-C(15)-C(16)-C(17)	-178.64(17)	C(31)-Rh(1)-C(27)-C(34)	-52.40(16)

C(32)-Rh(1)-C(27)-C(34)	-19.88(16)	Cl(1)-Rh(1)-C(31)-C(30)	136.62(16)
P(1)-Rh(1)-C(27)-C(34)	140.01(15)	C(30)-C(31)-C(32)-C(33)	-3.1(3)
Cl(1)-Rh(1)-C(27)-C(34)	54.9(3)	Rh(1)-C(31)-C(32)-C(33)	-103.4(2)
C(34)-C(27)-C(28)-C(29)	-1.9(3)	C(30)-C(31)-C(32)-Rh(1)	100.3(2)
Rh(1)-C(27)-C(28)-C(29)	-105.8(2)	C(28)-Rh(1)-C(32)-C(31)	-76.53(14)
C(34)-C(27)-C(28)-Rh(1)	103.9(2)	C(27)-Rh(1)-C(32)-C(31)	-114.24(14)
C(31)-Rh(1)-C(28)-C(27)	-111.46(13)	P(1)-Rh(1)-C(32)-C(31)	172.94(13)
C(32)-Rh(1)-C(28)-C(27)	-76.30(13)	Cl(1)-Rh(1)-C(32)-C(31)	80.58(13)
P(1)-Rh(1)-C(28)-C(27)	83.83(12)	C(28)-Rh(1)-C(32)-C(33)	43.05(18)
Cl(1)-Rh(1)-C(28)-C(27)	-176.79(12)	C(27)-Rh(1)-C(32)-C(33)	5.34(17)
C(27)-Rh(1)-C(28)-C(29)	119.4(2)	C(31)-Rh(1)-C(32)-C(33)	119.6(2)
C(31)-Rh(1)-C(28)-C(29)	7.95(16)	P(1)-Rh(1)-C(32)-C(33)	-67.5(3)
C(32)-Rh(1)-C(28)-C(29)	43.11(17)	Cl(1)-Rh(1)-C(32)-C(33)	-159.85(16)
P(1)-Rh(1)-C(28)-C(29)	-156.76(15)	C(31)-C(32)-C(33)-C(34)	91.3(3)
Cl(1)-Rh(1)-C(28)-C(29)	-57.4(2)	Rh(1)-C(32)-C(33)-C(34)	10.1(3)
C(27)-C(28)-C(29)-C(30)	90.0(3)	C(28)-C(27)-C(34)-C(33)	-49.2(3)
Rh(1)-C(28)-C(29)-C(30)	7.9(3)	Rh(1)-C(27)-C(34)-C(33)	31.6(2)
C(28)-C(29)-C(30)-C(31)	-28.2(3)	C(32)-C(33)-C(34)-C(27)	-27.4(3)
C(29)-C(30)-C(31)-C(32)	-48.2(3)	C(39)-Rh(3)-C(35)-C(36)	66.45(13)
C(29)-C(30)-C(31)-Rh(1)	33.2(3)	C(40)-Rh(3)-C(35)-C(36)	101.68(13)
C(28)-Rh(1)-C(31)-C(32)	100.65(14)	Cl(3)-Rh(3)-C(35)-C(36)	-179.29(13)
C(27)-Rh(1)-C(31)-C(32)	65.03(14)	Cl(2)-Rh(3)-C(35)-C(36)	-94.27(12)
P(1)-Rh(1)-C(31)-C(32)	-170.26(18)	C(39)-Rh(3)-C(35)-C(42)	-55.42(16)
Cl(1)-Rh(1)-C(31)-C(32)	-100.35(13)	C(36)-Rh(3)-C(35)-C(42)	-121.9(2)
C(28)-Rh(1)-C(31)-C(30)	-22.37(16)	C(40)-Rh(3)-C(35)-C(42)	-20.19(15)
C(27)-Rh(1)-C(31)-C(30)	-57.99(17)	Cl(3)-Rh(3)-C(35)-C(42)	58.8(3)
C(32)-Rh(1)-C(31)-C(30)	-123.0(2)	Cl(2)-Rh(3)-C(35)-C(42)	143.86(14)
P(1)-Rh(1)-C(31)-C(30)	66.7(3)	C(42)-C(35)-C(36)-C(37)	-2.5(3)

Rh(3)-C(35)-C(36)-C(37)	-105.2(2)	C(40)-Rh(3)-C(39)-C(38)	-121.7(2)
C(42)-C(35)-C(36)-Rh(3)	102.7(2)	Cl(3)-Rh(3)-C(39)-C(38)	143.23(14)
C(39)-Rh(3)-C(36)-C(35)	-113.98(13)	Cl(2)-Rh(3)-C(39)-C(38)	59.4(2)
C(40)-Rh(3)-C(36)-C(35)	-76.19(13)	C(38)-C(39)-C(40)-C(41)	-3.0(3)
Cl(3)-Rh(3)-C(36)-C(35)	179.19(15)	Rh(3)-C(39)-C(40)-C(41)	-105.08(19)
Cl(2)-Rh(3)-C(36)-C(35)	87.04(12)	C(38)-C(39)-C(40)-Rh(3)	102.1(2)
C(35)-Rh(3)-C(36)-C(37)	118.6(2)	C(35)-Rh(3)-C(40)-C(39)	-114.21(13)
C(39)-Rh(3)-C(36)-C(37)	4.58(15)	C(36)-Rh(3)-C(40)-C(39)	-76.41(13)
C(40)-Rh(3)-C(36)-C(37)	42.37(16)	Cl(3)-Rh(3)-C(40)-C(39)	86.11(12)
Cl(3)-Rh(3)-C(36)-C(37)	-62.2(3)	Cl(2)-Rh(3)-C(40)-C(39)	178.66(15)
Cl(2)-Rh(3)-C(36)-C(37)	-154.40(14)	C(35)-Rh(3)-C(40)-C(41)	4.10(15)
C(35)-C(36)-C(37)-C(38)	92.2(2)	C(39)-Rh(3)-C(40)-C(41)	118.3(2)
Rh(3)-C(36)-C(37)-C(38)	11.8(2)	C(36)-Rh(3)-C(40)-C(41)	41.90(15)
C(36)-C(37)-C(38)-C(39)	-29.3(3)	Cl(3)-Rh(3)-C(40)-C(41)	-155.58(14)
C(37)-C(38)-C(39)-C(40)	-48.1(3)	Cl(2)-Rh(3)-C(40)-C(41)	-63.0(3)
C(37)-C(38)-C(39)-Rh(3)	32.7(2)	C(39)-C(40)-C(41)-C(42)	93.1(2)
C(35)-Rh(3)-C(39)-C(40)	66.18(13)	Rh(3)-C(40)-C(41)-C(42)	12.5(2)
C(36)-Rh(3)-C(39)-C(40)	101.51(13)	C(36)-C(35)-C(42)-C(41)	-48.4(3)
Cl(3)-Rh(3)-C(39)-C(40)	-95.05(12)	Rh(3)-C(35)-C(42)-C(41)	33.0(2)
Cl(2)-Rh(3)-C(39)-C(40)	-178.91(13)	C(40)-C(41)-C(42)-C(35)	-29.8(3)
C(35)-Rh(3)-C(39)-C(38)	-55.55(16)		
C(36)-Rh(3)-C(39)-C(38)	-20.22(15)		